

С.М. ГРИГОРЬЕВ, И.Ф. ЧЕРВОНЬИ,
А.С. ПЕТРИЩЕВ, А.В. КОВАЛЕВ

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ
ПОЛУЧЕНИЯ МЕТАЛЛИЗИРОВАННЫХ
МЕТАЛЛОКОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ
МОЛИБДЕНА, ВОЛЬФРАМА, ХРОМА
И НИОБИЯ И ИХ ЭФФЕКТИВНОСТЬ**



Министерство образования и науки Украины
Запорожская государственная инженерная академия

**С. М. ГРИГОРЬЕВ, И. Ф. ЧЕРВОНЫЙ,
А. С. ПЕТРИЦЕВ, А. М. КОВАЛЕВ**

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ
ПОЛУЧЕНИЯ МЕТАЛЛИЗИРОВАННЫХ
МЕТАЛЛОКОМПОЗИЦИЙ
НА ОСНОВЕ МОЛИБДЕНА, ВОЛЬФРАМА,
ХРОМА И НИОБИЯ**

МОНОГРАФИЯ

Запорожье
ЗГИА
2014

*С. М. Григорьев, доктор технических наук, профессор
И. Ф. Червоный, доктор технических наук, профессор
А. С. Петрацца, старший преподаватель
А. М. Ковалев, заведующий лабораторией*

*Рекомендовано к печати
решением ученого совета Запорожской государственной инженерной
академии (протокол № 11 от 12.12.2013 г.)*

Рецензенты:

В. П. Иващенко, доктор технических наук, профессор, лауреат Государственной премии Украины в области науки и техники, первый проректор Национальной металлургической академии Украины (г. Днепропетровск);

В. П. Валков, доктор технических наук, профессор, проректор по научно-педагогической работе Запорожского Национального университета (г. Запорожье);

Н. А. Маник, доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой «Цветная металлургия и конструкционные материалы» Донецкого Национального технического университета (г. Донецк)

Ф 503 Физико-химические основы получения металлургических металлокислотозидов на основе молибдена, вольфрама, протия и ванадия: монография / Григорьев С. М., Червоный И. Ф., Петрацца А. С., Ковалев А. М.; под ред. д-ра, профессора Червоного И. Ф.; Запорожская государственная инженерная академия. – Запорожье: ЗГИА, 2014. – 282 с.
ISBN 978-966-8462-93-1

Рассмотрены теоретические вопросы и приведены результаты разработки ресурсосберегающих технологий производства тугоплавких легирующих сплавов с одновременной утилизацией отходов. Отражены направления совершенствования ресурсосберегающих технологий получения легирующих материалов с известными новыми свойствами как из рудных концентратов, так и при утилизации тугоплавких элементов из техногенных отходов.

Монография предназначена для инженерно-технических работников, студентов и аспирантов, которые заняты исследованием и применением легирующих материалов.

УДК 669.2/8

ББК 30.69

ISBN 978-966-8462-93-1

© Григорьев С. М., Червоный И. Ф.,
Петрацца А. С., Ковалев А. М., 2014

СОДЕРЖАНИЕ

	Стр.
Введение	7
1 Современные методы получения и способы использования тугоплавких легирующих элементов и утилизация их из техногенных отходов	8
1.1 Роль легирующих элементов в повышении качества специальных сталей, сплавов губчатых и порошковых легируемых материалов	8
1.2 Переработка и применение техногенных отходов и вторичного сырья, содержащих распространенные легирующие элементы в специальной металлургии и порошковом производстве	11
1.3 Некоторые физико-химические закономерности восстановления элементов в системах Me-O-C и Me-O-H-C	20
1.4 Сравнительный анализ безотходных технологий получения и использования губчатых и порошковых легирующих материалов и лигатур	35
2 Методика исследований физико-химических закономерностей восстановления металл-оксидных соединений тугоплавких элементов	46
2.1 Определение свободной энергии Гиббса в расчетах термодинамики окислительно-восстановительных реакций	46
2.2 Построение диаграмм состояния термодинамического равновесия в системах Me-O-C	48
2.3 Методика исследований гетерогенного восстановительного процесса в системах, содержащих тугоплавкие легирующие элементы	49
2.4 Применение химического, рентгеноструктурного фазового анализа и растровой электронной микроскопии	61
3 Термодинамический анализ равновесия реакций восстановления в системах (Mo, W, Cr, Nb)-O-C	62
3.1 Термодинамический анализ равновесия реакций восстановления оксидов молибдена углеродом	62
3.2 Термодинамический анализ равновесия реакций восстановления оксидов вольфрама углеродом	65

3.3	Термодинамический анализ равновесия реакций восстановления оксидов хрома углеродом	70
3.4	Термодинамический анализ равновесия реакций восстановления оксидов ниобия углеродом	72
4	Разработка диаграмм состояния в системах (Mo, W, Cr, Nb)-O-C применительно к технологиям получения металлизированных рудных концентратов и техногенных отходов	75
4.1	Разработка диаграммы состояния в системе Mo-O-C	75
4.2	Разработка диаграммы состояния в системе W-O-C	77
4.3	Разработка диаграммы состояния в системе Cr-O-C	79
4.4	Разработка диаграммы состояния в системе Nb-O-C	81
5	Механизмы фазовых и структурных превращений углеродотермического восстановления ангидридов и рудных концентратов в системе (Mo, W, Cr, Nb)-O-C	83
5.1	Фазовые и структурные превращения при восстановлении ангидрида молибдена углеродом	83
5.2	Фазовые и структурные превращения при восстановлении ангидрида вольфрама углеродом	86
5.3	Фазовые и структурные превращения при восстановлении ангидрида хрома углеродом	90
5.4	Фазовые и структурные превращения при восстановлении ангидрида ниобия углеродом	93
5.5	Фазовые и структурные превращения при восстановлении оксидного молибденового концентрата углеродом	96
5.6	Фазовые и структурные превращения при восстановлении шеститового концентрата углеродом	100
5.7	Фазовые и структурные превращения, анализ протекающих реакций при получении хромосодержащих брикетов для легирования стали	102
6	Разработка метода определения степени восстановления тугоплавких элементов из оксидного сырья	110
7	Некоторые кинетические закономерности восстановления молибденовых концентратов	112
7.1	Кинетика процесса восстановления молибденовых концентратов водородом, твердым углеродом и комбинированным методом	112
7.2	Газовое, прямое и комбинированное восстановление обожженного молибденового концентрата на модели шахтной	

	печи сопротивления	145
8	Технология получения металлизированного молибденодержавшего концентрата (губчатого ферромolibдена) в шахтных электрических печах	154
8.1	Технологическая схема производства металлизированного концентрата на оборудовании непрерывного действия	154
8.2	Технология металлизации молибденового концентрата в закрытых емкостях	161
8.3	Технологические параметры комбинированного восстановления брикетированного молибденового концентрата	173
8.4	Совершенствование технологии и качества металлизированного молибденового концентрата	183
9	Технико-экономическая эффективность получения металлизированных металлокомпозиций на основе молибдена, вольфрама и хрома и использование их в качестве легирующих материалов	201
9.1	Оптимизация состава металлизированного концентрата для легирования мартеновской и конверторной стали	201
9.2	Математическое моделирование параметров производства губчатого ферромolibдена	209
9.3	Технико-экономические показатели применения лигатуры при выплавке конверторной стали марок 38ХНМ и 09ХМ	218
9.4	Технико-экономические показатели выплавки быстрорежущих сталей с использованием металлизированного молибденового концентрата	222
9.5	Особенности легирования мартеновской стали 38ХНМ молибденом металлизированного концентрата	230
9.6	Разработка и совершенствование методики и нетрадиционных критериев оценки экономической эффективности в металлургии получения и использования новых легирующих материалов	239
9.7	Технико-экономические показатели производства губчатых и порошковых лигатур на примере металлизированного молибденового концентрата	247
9.8	Экономическая целесообразность инновационного развития производства губчатого ферровольфрама в отечественной металлургии	250
9.9	Оптимизация технико-экономических показателей выплавки стали в индукционной печи с использованием хромосо-	

державних брикетів.....	254
Список использованных источников.....	259

ВВЕДЕНИЕ

В Украине отсутствует промышленно разработанная минерально-сырьевая база для получения тугоплавких легирующих материалов. Однако, практически, все отрасли народного хозяйства производят или используют продукцию, содержащую специальные стали, легированные тугоплавкими элементами. Их дефицит в металлургии специальных сталей восполняется импортными поставками из-за рубежа.

Действующие производства рудно- и металлотермичного получения ферросплавов на основе тугоплавких элементов практически исчерпали свои возможности в повышении эффективности и качества легирующих материалов, характеризуются высокими затратами по переделу, безвозвратными механическими потерями и сублимацией дорогостоящих элементов, отсутствием гибкости в технологиях. Их использование при выплавке сталей отличается высокими ресурсо- и энергозатратами. Особенно эта проблема обострилась в связи с резким повышением цен на легирующие материалы на мировом рынке.

Современные технологии получения губчатых молибдена, вольфрама, хрома и др. и утилизация целевых компонентов методами порошковой металлургии в значительной мере устраняет известные недостатки, однако резервы в повышении технологичности ресурсо- и энергосбережения и получении легирующих материалов на основе рудных концентратов с заданными технологическими свойствами для специальной металлургии далеко не исчерпаны.

Таким образом, актуальность работы определена современным уровнем использования легирующих элементов и их качеством, что связано с конкурентоспособностью металлопродукции на мировом рынке.

1 СОВРЕМЕННЫЕ МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ И СПОСОБЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ТУГОПЛАВКИХ ЛЕГИРУЮЩИХ ЭЛЕМЕНТОВ И УТИЛИЗАЦИЯ ИХ ИЗ ТЕХНОГЕННЫХ ОТХОДОВ

1.1 Роль легирующих элементов в повышении качества специальных сталей, сплавов губчатых и порошковых легированных материалов

В настоящей работе при усовершенствовании процессов получения легирующих материалов тугоплавких элементов и утилизации дорогостоящих компонентов из техногенных отходов в исследованных использовали рудные материалы и металлоокисные техногенные отходы различных источников образования, содержащие молибден, вольфрам, хром, ванадий, кобальт и ниобий. Поэтому практический интерес представляет их роль в повышении качества стали в сталеплавиловом производстве. Наибольшее развитие в исследованиях физико-химических закономерностей восстановления и объемов внедрения получили решения с молибденом, подробно описанные в работе [1].

Согласно данным [2, с. 397, 3] около 75 % молибдена используют в черной металлургии для легирования сталей и чугунов. Существенно меньшее количество, в среднем по 5...10 %, применяется в производстве катализаторов при очистке нефти и дизельного топлива, добавок к смазкам, плоского и круглого проката для электротехники, электронике, военной техники и других производств в виде оксида MoO_3 , дисульфида MoS_2 и металлического молибдена. В ближайшие годы спрос в этих сферах будет расти. Есть еще одна отрасль техники, которая гарантирует рост потребления молибдена в долгосрочной перспективе – ядерная энергетика. Согласно прогнозам, в ближайшие 30 лет масштабы этой индустрии вырастут вдвое [4-6].

Молибден входит в состав многих марок инструментальных сталей (для штампов, быстрорежущих и других). В сталях для штампов его содержание колеблется от 1 до 1,5 %, а в быстрорежущих сталях от 5 до 7,5...8,5 % (в случаях, когда молибден заменяет вольфрам). Молибден повышает красностойкость инструментальных сталей, их твердость и прочность, сопротивление образованию закалочных трещин, износу.

Особый класс сталей с исследуемыми элементами представляют быстрорежущие стали. Применение быстрорежущих сталей для режущего инструмента позволяет повысить скорости резания в несколько раз, а стойкость инструмента в десятки раз. Главной отличительной особенностью быстрорежущих сталей является их высокая теплостойкость или красностойкость (600...700°C) при наличии высокой твердости (63...70HRC) и износостойкости инструмента. Уникальные свойства быстрорежущих сталей достигаются посредством специального легирования и сложной термической обработкой. Основными легирующими элементами являются вольфрам, молибден, ванадий. Кроме них все стали легируют хромом, а некоторые – кобальтом и ниобием. Важным компонентом является углерод [7, с. 361; 8, с. 552, 558; 9, с. 439, 446; 10, с.113,114]. В зависимости от степени раскисленности металла и полноты свачивания шлака, а также от степени раскисленности шлака перед выпуском плавки W усваивается на 86,5...93 %; Mo на 87...95 %; V на 61...65 и Cr на 83...85 % [11, с. 210].

Карбидообразующие элементы образуют в стали специальные карбиды: Me_6C на основе вольфрама и молибдена, MeC на основе ванадия и Me_2C_6 на основе хрома. Часть атомов Me в указанных карбидах составляют железо и другие элементы.

Наиболее широко использовали стали без молибдена (марки P12, P9 и другие), а «эталоном», хотя в ряде случаев и значительно превзойденным является сталь P18 [7, с. 362]. Однако острая дефицитность вольфрама привела к частичной его замене молибденом. Замену вольфрама молибденом проводят исходя из соотношения $Mo:W=1:1,5$, однако общее содержание молибдена в стали не должно быть более 5 %. Считается, что наиболее оптимальные свойства и рациональная стоимость инструмента достигается при соблюдении условия $\Sigma(W+1,5 Mo)=12...13$ %. По этому принципу построена сталь P6M5, которая в последние годы и нашла широкое применение. Выпуск этой стали составляет примерно 70% от общего выпуска быстрорежущих сталей [12]. Сильное влияние главных легирующих элементов на фазовый состав быстрорежущей стали определяется тем, что они образуют стойкие карбиды [7, с. 363; 13, с.184].

Примерно 60 % вольфрама применяется в производстве режущих и износостойких материалов на основе карбида вольфрама (твердые сплавы), а также тяжелых сплавов для военной техники, радиационной защиты, приборов, где используется высокая плотность

вольфрама. В странах Европы в последнее время рост потребления вольфрама связывают именно с тяжелыми сплавами в качестве экологически чистого материала для бронированных снарядов (взамен урана). Как легирующая добавка вольфрам входит во многие стали и суперсплавы на никелевой основе, куда его вводят соответственно в виде ферровольфрама и металлических штабиков (15...20%). Прокат из вольфрама (прутки, проволока, сварочные электроды, полосты) находит применение в электротехнике, электронике, военной технике (8...10%). Кроме того, соли вольфрама и WO_3 используются в катализаторах и пигментах (5...8%) [4, 14].

Ванадий широко используется во многих отраслях промышленности [15, с.230]. Более 80% всего его количества применяется в черной металлургии как высокоэффективная, а в ряде случаев незаменимая легирующая добавка при производстве высококачественных сталей. Высокая значимость ванадия как легирующего элемента определяется также тем, что в ряде случаев он служит эффективным заменителем дефицитных вольфрама, молибдена, никеля и ниобия [16]. Ванадий образует в стали наиболее твердый карбид VC (MeC) (HV 2700–2800). Максимальный эффект от введения в сталь ванадия достигается при условии, что содержание углерода в стали будет повышенным для образования большого количества карбидов и для насыщения твердого раствора. Ванадий, кроме частичного растворения в карбиде M_6C , в быстрорежущей стали образует самостоятельный карбид VC или V_4C_3 . С увеличением содержания ванадия или уменьшением содержания вольфрама (от ~1%) относительное количество карбидов ванадия в стали, содержащей около 5% V при 9...12% W, составляет по некоторым данным 30...40% от общего количества карбидов [7, с. 363; 8, с. 422; 17, с. 314, 315].

Хром в отожженной стали в основном распределяется между ферритом и карбидом M_6C . Он образует также карбид типа $Me_{23}C_6$, состав которого (Cr, Fe, W) $_{23}C_6$ может измениться за счёт замещения хрома вольфрамом до состава $Fe_{11}W_2C_6$. Хром во всех быстрорежущих сталях содержится в количестве около 4%. Роль хрома в быстрорежущих сталях состоит в придании стали высокой прокаливаемости. Он оказывает влияние и на процессы карбидообразования при отпуске [7, с. 364].

Кобальт применяют для дополнительного легирования быстрорежущей стали с целью повышения красностойкости. Находясь в твердом растворе и частично в составе карбида Me_6C кобальт может

при отпуске образовывать и интерметаллиды типа $(Co, Fe)_3(W, Mo)_6$. Кобальт увеличивает устойчивость против отпуска и твердость быстрорежущих сталей (до HRC 67...70). Главной причиной сдерживающей широкое применение кобальтовых сталей, является дефицитность и высокая стоимость кобальта [7, с. 364].

Ниобий является сильным карбидообразующим элементом и в быстрорежущей проявляется в виде карбида NbC, практически не растворимого в аустените и не повышающего теплоустойчивости. Карбиды ниобия имеют повышенную стойкость и сохраняют свою твердость при повышенных температурах. Положительное влияние карбидов ниобия в основном заключается в том, что они задерживают рост зерна при нагреве для закалки [10, с.83,258; 17, с.387].

Резкое увеличение износоустойчивости быстрорежущих сталей достигается путём порошковой металлургии [18, с.279, 281] и последующего изостатического прессования [19, с.56].

1.2 Переработка и применение техногенных отходов и вторичного сырья, содержащих распространенные легирующие элементы в специальной металлургии и порошковом производстве

В связи с ориентацией качественной металлургии на преимущественно вольфраммолибденовые быстрорежущие стали [3,4], а также с постоянно возрастающими темпами производства специальных электросталей потребность в легирующих материалах на их основе непрерывно возрастает. Увеличение спроса на легированные марки сталей происходит в среднем на 5...6% в год [20]. Действующая технология выплавки быстрорежущих сталей в открытых дуговых печах связана с относительно низким коэффициентом выхода годного и практически исчерпала возможности в повышении качества целевого продукта. Производство порошковых быстрорежущих сталей характеризуется значительным уровнем использования сырьевых ресурсов, технологического оборудования и высокой эффективности использования инструмента. Однако, при более глубоком анализе материального баланса порошкового производства стали установлены потенциальные резервы для повышения его эффективности, представляющие промышленный интерес.

В процессе производства стали на металлургических комбинатах наибольшее количество отходов приходится на окалину, которая, в

основном, образуется в процессе горячей прокатки во время реакции между металлом и кислородом при температуре выше 570 °С [21]. Образование сухой окалины составляет в среднем – 12...18 кг/т стали, промывочной окалины – 3...5 кг/т стали. Порой общее количество отходов доходит до 120...180 кг/т стали [22]. Согласно проведенному материальному балансу в сталеплавильном производстве общие потери сырьевых материалов в составе твердых отходов составили 15,3 % от количества поступающего сырья, или 160 кг/т стали. Доля утилизируемых отходов в сталеплавильном производстве составляет 78,9 %, однако компенсация понесенных вследствие образования отходов затрат составила всего 4,4 %, что говорит о значительных материальных и финансовых потерях, которые несет металлургическое предприятие в связи с образованием отходов [23, 24]. Большой экономический интерес представляет утилизация отходов специальных высоколегированных сталей с высоким содержанием в них дорогостоящих элементов. Наибольшие объемы отходов образуются в процессе производства быстрорежущих сталей, и могут достигать до 80 % от общего объема производимой продукции. Высокую сложность при возврате в сталеплавильное производство создает группа металлоокисных и мелкодисперсных отходов, отличающихся формой присутствия ведущих тугоплавких легирующих элементов, развитой поверхностью реагирования, что может привести к недостаточному усвоению и высокому угару (40...60 %) дорогостоящих тугоплавких легирующих элементов при выплавке по действующей технологии в качестве металлодобавок. Кроме того, при использовании окалины без дополнительной обработки часть ее (15...20 %) может подниматься потоками восходящего газа и выноситься с колошниковой пылью [25]. Также весьма важная проблема – высокая степень загрязнения отходов сопутствующими вредными примесями. В настоящее время эта проблема усложняется использованием легируемых отходов с нестабильным химическим составом, постоянно ухудшающимся качеством ферросплавов и лигатур, введением в расплав стали раскислителей с повышенным содержанием фосфора и др. [26]. Объемы отходов производства быстрорежущих сталей при наличии эффективной технологии их подготовки представляют промышленный интерес и могут служить значительным источником вторичных сырьевых ресурсов. Ресурсосбережение становится одним из главных факторов в достижении высоких темпов роста объемов производства специальных сталей. Разработка и внедрение технологий

эффективной утилизации металлургических отходов позволяют не только решить экологические проблемы [27-29], но и получить значительную экономическую выгоду благодаря замене части первичного сырья вторичным [30,31], учитывая также, что при замене природного сырья техногенным расход энергии сокращается в среднем на 20...30 % [32].

В настоящее время более чем когда либо справедливо утверждение, что международная конкурентоспособность черной металлургии определяется снижением издержек по переделу в расчете на 1 тонну стали, все шире предъявляется требование внедрить новаторство и усовершенствовать процессы производства с целью снижения издержек, ресурс- и энергосбережения [33,34].

Все возрастающие потребности металлургии производства специальных сталей в легирующих материалах тугоплавких элементов, учитывая постоянное увеличение цен на них на мировом рынке [35, 36], служит весомым основанием для непрерывных разработок по процессу получения более эффективных и дешевых лигатур вместе со снижением угара тугоплавких легирующих элементов в процессе плавки.

Несмотря на то, что в настоящее время хром можно отнести к относительно недефицитным металлам, рост потребления феррохрома является многообещающим [37]. Применение высокоуглеродистого феррохрома взамен низкоуглеродистого при выплавке высоколегированных хромосодержащих коррозионноустойчивых сталей стало возможным при введении глубокого вакуум-кислород-аргонного обезуглероживания, в процессе которого минимизируется угар хрома из расплава путем окисления взамен растворенного углерода [38]. На базе данного процесса ученые (ДМетАУ) совместно со специалистами завода Днепросталь разработали новый способ производства коррозионноустойчивой стали – газокислородное рафинирование (ГКР). ГКР помимо возможности использовать при выплавке стали высокоуглеродистый феррохром и снижения угара легирующих элементов, например хрома, является более интенсивным, энергосберегающим и экономичным процессом, благодаря улучшенной конструкции и штичной замены дорогостоящего аргона на природный газ [39]. Продолжением данного направления являются расчеты по изменению массы расплава высоколегированной стали в процессе плавки в результате угара легирующих элементов с целью возможности более точного рационального легирования, уменьшения массы присадок ле-

гирующей материалов и добиться экономии дорогих ферросплавов и металлов в результате сокращения их потерь при угаре на каждой плавке [40].

На Челябинском металлургическом комбинате более полное усвоение хрома, уменьшение его потерь вместе со шлаком при производстве коррозионностойких сталей в дуговых сталеплавильных печах было обеспечено более интенсивным переменением вспененного шлака с повышенным содержанием раскислителей. Усвоение хрома в результате внедрения новой технологии составило 90...92 %, содержание Cr_2O_3 в шлаке после выпуска полупродукта уменьшилось с 4...5 % до 1,5...3 % [41].

Проблемы обеспечения производства высокосортным хроморудным сырьем наиболее актуальны в металлургии хромовых ферросплавов не только для Украины, но и для всего мира. В настоящее время из 4720 млн т общемировых запасов хромитовых руд на долю богатых приходится только 1550 млн т (33 %). Ежегодно разрыв между возрастающей потребностью металлургии в хромовых ферросплавах и сокращающимися запасами богатых хромитовых руд будет расти. Также обостряется проблема дефицитности кусковой хромитовой руды. Ужесточенная конкуренция на рынке приводит к нестабильности поставок хроморудного сырья [42, 43]. Данные обстоятельства побуждают к разработкам новых альтернативных путей производства хромосодержащих легирующих материалов.

На Актюбинском заводе ферросплавов для обеспечения сырьем провели окускование мелочи хромитовой руды брикетированием. Получены положительные результаты освоения технологии выплавки высокоуглеродистого феррохрома с использованием брикетов из мелочи хромитовых руд в промышленных электропечах РКО-16,5. Хроморудные брикеты целесообразно использовать при выплавке высокоуглеродистого феррохрома ФХ950 и ФХ1000 в качестве полной замены кусковой хромитовой руды, а также рудовой хромитовой руды при выплавке ФХ800, ФХ900. При применении в качестве добавки пыли газоочистки в феррохроме снизилось содержание серы и фосфора до 0,002 % и 0,01 % соответственно [44]. Частичная замена кокса углем с Берлинского месторождения, в качестве природного комплексного восстановителя, при выплавке высокоуглеродистого феррохрома способствует улучшению качества по содержанию фосфора и углерода и увеличению производительности электропечи. Выход кондиционного по фосфору высокоуглеродистого феррохрома

(< 0,03 %) за сытный период составил 63,85 против 45,71 % за базовый период. Экономичность предложенной технологии обеспечивается использованием дешевого исходного материала и значительной экономией электроэнергии [45].

Промышленные испытания спецкокса (полукокса из шубарковского угля) в композиции с коксом НТМК и смеси из сарановской хромитовой руды, кусковой и мелкой хромитовыми рудами Донского ГОКа были проведены при производстве высокоуглеродистого феррохрома. Применение спецкокса привело к увеличению извлечения хрома до 3,2 % и снижению содержания Cr_2O_3 в шлаке до 3,8 %. Низкое содержание фосфора в спецкоксе позволяет получить высокоуглеродистый феррохром с 0,028 % P. Рассмотренные восстановители успешно применяются на Серовском заводе ферросплавов [46].

На базе лабораторных исследований разработана технология производства обожженных окатышей из мелочи хромитовой руды с использованием керамзитовой глины в качестве связующего. Промышленными плавками высокоуглеродистого феррохрома из окатышей доказана целесообразность их использования: увеличилась производительность печи на 8,46 %, сократился расход электроэнергии на 5,42 %, а степень извлечения хрома возросла до 94,3 % [47]. В дальнейшем с целью оптимизации технологии на Актюбинском заводе ферросплавов был составлен материальный баланс выплавки высокоуглеродистого феррохрома на примере ФХ800 [48]. Эффективность и экономичность применения спеченных окатышей прослеживается также на примере деятельности фирмы Outokumpu [37].

В связи с острой проблемой обеспечения производства феррохромом на Ключевском заводе ферросплавов был разработан технологический процесс производства низкоуглеродистого алюминотермического феррохрома непосредственно из хромовой руды крупностью 0...10 мм Донского ГОКа, который позволил связать на 25...35 % образование техногенных отходов и повысить извлечение хрома из руды в стлав на 10...22 %. Специалистами завода в конце 90-х годов прошлого столетия была разработана и внедрена технология производства высокоуглеродистого феррохрома с использованием в качестве основного сырья хромосодержащих отвальных шламов обогащения хромовой руды, накопленных более чем за 50 лет. Использование этой технологии позволило переработать на товарный феррохром практически всю массу шламового отвала в количестве более 30 тыс. т [49].

В работе [50] разработана энерго- и ресурсосберегающая технология изготовления синтетических ферросплавов путем компактирования пыли-уноса, образующейся при предпродажной подготовке продуктов ферросплавного производства на примере феррохрома марки FeCr70C7Si2, с использованием в качестве связки керамической вяжущей суспензии.

Для более эффективного и экономичного легирования сталей ванадием на фоне растущих цен на тугоплавкие легирующие материалы авторами [51] представлены результаты исследований по разработке нового легирующего материала плавящего нитрида феррованадия FERVANIT. Данный материал, имея необходимую технологическую прочность, был использован при выплавке высокопрочных низколегированных сталей, а также рельсовой и быстрорежущей. Степень усвоения ванадия и азота исключительно высоки и составляют соответственно более 95 % и 96...98 %.

Высокие цены на феррованадий способствуют разработкам новых альтернативных путей получения ванадийсодержащих лигатур. Авторы работы [25] разработали новый способ утилизации мелкодисперсной лигатурной пыли Чусовского металлургического завода, содержащей V, Al, Ti, Mo и другие элементы. Утилизация протекает с извлечением ванадия и молибдена путем плавки в электропечи с конвертерным ванадиевым шлаком НТМК и известью при удовлетворительных технологических показателях. Прогнозируемый состав лигатур при переработке накапливаемой лигатурной пыли по опробованной схеме, %: 32...38 V, 5...8 Mo, 1,5...3 Al, 2,5...4 Ti, 4...6 Mn 2...4 Cr, < 0,6 C, < 0,1 Cu, < 0,05 P, < 0,01 S. Полученный сплав вполне пригоден для легирования ванадий- и молибденосодержащих сталей типа ХМФ и сталей с 0,05...0,08 %V. Для последних попутное введение молибдена в количестве максимум 0,015 % незначительно. Стоимость ванадия в таком сплаве ниже, чем в стандартном феррованадии.

Применение высокоуглеплавких ферросплавов типа ферровольфрама, феррованадия и ферромolibдена в качестве носителей легирующих элементов приводит в сталеплавильных цехах к проблемам связанным с их поведением при расплавлении и большой неоднородностью этих материалов. На основе крупнопромышленных опытов по легированию в сталеплавильном цехе фирмы SSAB Oxelösund AB (SSAB), Швеция, изучено поведение разработанного ферромolibдена пониженной плотности. Результаты свидетельствуют о значительно

меньшем времени растворения в расплаве стали, что приводит к уменьшению угара легирующих элементов, более полному усвоению молибдена (99,8 %) по сравнению со стандартным ферромolibденом (95 %), а также, более равномерное распределение легирующих элементов в стали [52].

Преимущества порошковых легирующих материалов тугоплавких элементов по сравнению с ферросплавами рассматриваются в работе [53]. На основе экспериментальных данных и при выплавке на практике коррозионноустойчивых и быстрорежущих сталей на заводах "Электросталь", "Ижсталь" и Златоустовском металлургическом заводе доказано, что применение компактированного порошка молибдена по сравнению со стандартным ферромolibденом приводит к значительно меньшему загрязнению вредными примесями, более быстрому (в 2...2,5 раза) растворению и лучшему усвоению расплавом, что в свою очередь даст возможность стабилизировать свойства проката. Улучшаются экономические показатели плавки за счет снижения температуры и продолжительности, уменьшаются безвозвратные потери дорогостоящих металлов [3].

Наиболее перспективные возможности утилизации молибдена, вольфрама, хрома, ванадия, кобальта и ниобия представляет переработка отходов сталеплавильного передельного и металлообработки, так как они содержат не один, а целую гамму дорогостоящих элементов, как правило, в соотношениях, необходимых при выплавке сталей, а, следовательно, могут использоваться комплексно [54].

Образующиеся при выплавке сталей отходы, прежде всего уловленные в газоочистных установках пыль и шламы, часто вывозят в отвал. С отходами теряются, помимо железа, дорогостоящие легирующие элементы (Cr, Mo, W, V и др.). Кроме того, в будущем наличие шламов не сможет удовлетворять стандартам состояния окружающей среды [55].

До последнего времени не было надежных технологии переработки дисперсных отходов черной металлургии. Физическое состояние железосодержащих отходов - пастообразный вид замазанной окатины, мелкодисперсный состав пылей газоочисток, непостоянный гранулометрический состав с преобладанием мелких фракций магнитного продукта - не позволяет использовать их в металлургической плавке без специальной подготовки. В настоящее время имеется несколько способов окучивания материалов: агломерация (спекание), окомкование, брикетирование, гиперпрессование и др [56]. Немало-

важным является интенсификация процессов теплообмена при металлизации компактированных металлоокисных техногенных отходов с целью обеспечения более быстрого и полного прохождения процесса и снижения энергозатрат [57].

Несомненный интерес у металлургов вызывает опыт ОАО "Ключевский завод ферросплавов" по разработке старых шламохранилищ и использованию шламов для восстановления ведущих компонентов. Завод полностью разработал шламохранилище, в котором складировались шламы от производства хрома и феррохрома. В результате алюмотермического передела этих шламов без добавок руды или концентрата на заводе выплавляли 7000 т товарного высокоуглеродистого феррохрома, а также получили концентрат с содержанием 52...60 % оксида хрома для выплавки металлического хрома [58].

Силами ЗАО "УралВИМ" смонтирован и запущен в работу брикетировочный пресс для получения хромовых брикетов из пыли, уловленной в системе газоочистки при производстве высокоуглеродистого феррохрома, в рудовосстановительной печи ОАО "Челябинский электрометаллургический комбинат". Пыль содержит 25...30 % Cr_2O_3 и составляет 3...5 % загрузки в печь шихты. При использовании пыли в дисперсном состоянии происходит повторный вынос пыли с газом и увеличение циркуляционной нагрузки в системе пылеулавливания, а в результате брикетирования ранее выбрасываемая пыль возвращается в производство, и также прекращается выброс пыли газоочистки в отвал [59].

В Физико-технологическом институте металлов и сплавов НАН Украины проведены работы по получению лигатур и сплавов из различных техногенных отходов и железорудного сырья методом восстановления оксидов металлов в железокислотном расплаве. Лигатуры, выполненные из гальванических шламов, отработанных никель- и ванадийсодержащих катализаторов, отработанных железоникелевых аккумуляторов, железорудного и хромового концентратов, никелевой руды и шлама рудовосстановительных печей, были использованы для выплавки легированных сталей X18H9Л и чугунов ЧХ9Н15Л, ЧН15Д7Х2Л и ЧН19Х3Л. Выявленные особенности технологического процесса жидкофазной восстановительной плавки подтверждают возможность выплавки литейных сплавов с использованием рудного сырья и техногенных отходов. Обращает на себя внимание, что при плавке не достигается полное восстановление оксидов, а избыточный углерод переходит в расплав [60].

Исследовательскими институтами в объединении с компаниями Европейского Союза был создан проект ZEWA. В основу положена восстановительная плавка соответствующих смесей отходов промышленного производства: окалина, шламы, пыль и шлаки конвертерного производства. В процессе плавки в смесь отходов добавляют углеродосодержащие восстановители (кокс, антрацит и уголь), также можно вводить небольшие добавки ферросилиция. Особый интерес вызывает переработка металлоокисных техногенных отходов коррозионностойких сталей, в который присутствует значительное количество дорогостоящих легирующих элементов, таких как хром и никель. При переработке данных отходов анализ проб жидкого металла показал, что почти полностью восстановился никель, очень высокая степень восстановления у железа (>98 %) и хрома (>95 %). В результате этого получен продукт с высоким содержанием хрома и никеля (до 30 % хрома и 6 % никеля в зависимости от исходных материалов) с допустимым содержанием вредных примесей, который разливался в 500 кг слитки и успешно использовался компанией Ugine&ALZ в электродуговой печи [61,62].

Значительную часть металлургических отходов составляет стружка. Основным способом утилизации металлической стружки в настоящее время является металлургический передел неподготовленной стружки, отличающийся сравнительно низкой рентабельностью. При переплавке стружки потери на угар превышают 15...30 %, при этом угаивают, главным образом, железо и легирующие элементы [63]. Также использование стальной стружки и шламов в качестве металлургического сырья без специальной подготовки нецелесообразно из-за большого содержания в них масел и поверхностно-активных веществ, большой удельной поверхности и низкой насыщенной плотности, отсутствием эффективной техники и технологии перегрузки при транспортировании и загрузки переплавных печей [20,64].

Решение данной проблемы в работе [65] было достигнуто внедрением в производство технологии горячего брикетирования стружки совместно со шламом. Горячее брикетирование обеспечивает полную очистку металла от масел и поверхностно-активных веществ. Технологический процесс включает в себя дробление и центрифугирование стружки, мокрую магнитную сепарацию шлама, приготовление стружко-порошковой смеси.

Технология электроимпульсного брикетирования стружки и других металлургических отходов, например окалина, разработана

авторами работы [64] с целью их эффективной переработки и возврата в производство. Метод состоит в прессовании измельченных металлоотходов при сравнительно небольших давлениях (до $0,5 \text{ т/см}^2$ для высокопрочных сплавов и пористости брикетов порядка 50 %) и обработке с использованием коротких импульсов электрического тока. Использование полученных брикетов в качестве шихты намного эффективнее, чем переплавка стружки навалом: снижаются потери металла и загрязнение среды, уменьшается время загрузки и увеличивается коэффициент запалнения печей.

ООО "Мерком" разработана и освоена в промышленном масштабе технология высокотемпературного обжига отходов металлического вольфрама и молибдена (стружка, лом штабиков и электродов, обрешетка проката, проволока путанка) в воздушной атмосфере при $1700 \dots 2500 \text{ }^\circ\text{C}$ с получением ангидридов вольфрама и молибдена в виде возгонов улавливаемых в рукавном фильтре. Производственная мощность установки - 10 т возгонов в месяц. Полученные ангидриды пригодны для производства порошковых и ферросплавных лигатур высокого качества с пониженным содержанием примесей меди, марганца, серы и фосфора [66].

1.3 Некоторые физико-химические закономерности восстановления элементов в системах Me-O-C и Me-O-H-C

Для обобщения результатов анализа теоретических исследований металлургических процессов широкое распространение получила термодинамика равновесия отдельных их реакций [67, с. 328; 68, с. 99; 69, с. 9], а в последнее время для построения равновесной модели целых систем [70, с. 75].

Нельзя не согласиться с мнением авторов работ [71, с. 142, 254; 72, с. 121-134; 73, с. 9], что широко используемыми восстановителями является углерод, водород и газообразные соединения на их основе (монооксид углерода, метан) предопределили интерес исследователей и технологов к изучению взаимодействия в системах Me-O-H-C.

В качестве твердого восстановителя распространение получили различные сажистые продукты, порошкообразный древесный уголь [74; 75, с. 91]. Газообразным восстановителем служит конвертированный парами воды природный газ.

Процесс комбинированного восстановления протекает в сложной гетерогенной системе, типа $\text{Me}_x\text{O}_y\text{-H}_2\text{-H}_2\text{O-CO-CO}_2\text{-CH}_4\text{-C}$. При этом углерод находится как в виде конденсированных графитных или карбидных фаз, так и в растворе [75, с. 47].

Прямое восстановление осуществимо только при одновременном соблюдении двух условий:

а) возможности косвенного восстановления металла; б) направленности реакции $\text{C} + \text{CO}_2 = 2\text{CO}$ в сторону газификации углерода углекислым газом [76, с. 260-266].

Согласно теории А.А.Байкова в развитии прямого восстановления металлов решающую роль должны играть газовая фаза, так как контакт твердых фаз (MeO и C) крайне несовершенен и не может обеспечить ожидаемых на практике высоких скоростей восстановления, то есть непосредственную работу отнятия кислорода у оксидов металлов выполняет CO . Однако С.Т. Ростовцев с сотрудниками [76, с. 264-265; 77] указывают, что нельзя совершенно отвергать путь твердофазного взаимодействия при углетермическом восстановлении оксидов, особенно на начальных стадиях.

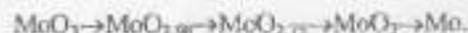
Кинетические трудности при твердофазном взаимодействии в системе $\text{Me}_x\text{O}_y\text{+C}$ в значительной мере снижаются газовой фазой, не определяющей однако всех особенностей процесса [76, с. 265; 77; 78].

В настоящее время единой модели механизма углеводородтермического восстановления оксидов нет. Представления о механизме восстановления оксидов, сформировавшиеся в последнее время изложены в публикациях [79-82].

Физико-химические условия восстановления молибденового ангидрида водородом подробно описаны в работах [72, с. 134; 83, с. 268]. Несмотря на обнаружение нескольких промежуточных оксидов молибдена (Mo_4O_{23} , Mo_3O_{26} , $\text{Mo}_17\text{O}_{47}$, Mo_4O_{11}), исследование процесса восстановления MoO_3 водородом [72, с. 134, 136; 83, с. 265; 84, с. 264, 266] показали, что MoO_3 переходит непосредственно в MoO_2 которая восстанавливается до молибдена. Исследователи полагают, что Mo_4O_{11} и, возможно, остальные промежуточные оксиды образуются в результате вторичного взаимодействия MoO_3 с MoO_2 .



По данным В.П. Елютина и Ю.А. Павлова [72, с. 136], при восстановлении водородом оксид молибдена претерпевает следующие изменения:



Однако основными следует считать две стадии. Первая: быстрое восстановление по экзотермическим реакциям MoO_3 до MoO_2 ; вторая: термодинамически более трудным этапом является восстановление диоксида молибдена до металла ($\text{MoO}_2 \rightarrow \text{Mo}$) по эндотермической реакции.

Водород как восстановитель в практике получения тугоплавких металлов широкого распространения не получил, так как будучи в молекулярной форме, он обладает сравнительно невысоким средством к кислороду, производство его дорогое и требует специальных дополнительных мер с точки зрения техники безопасности. Водород применяется лишь для восстановления оксидов при производстве порошкообразного молибдена [84, с. 268].

Авторы работы [85], изучавшие механизм восстановления триоксида молибдена углеродом (газовой сажей), показали, что восстановление протекает в две отчетливо выявляемые стадии – восстановление MoO_3 до MoO_2 , а затем MoO_2 до молибдена (1073...1173 К).

Процесс получения ферромolibдена карботермическим способом широкого практического распространения не получил, так как связан со значительными потерями молибдена в газовую фазу и определенными трудностями в рафинировании сплава от углерода. На некоторых зарубежных предприятиях углеродовосстановительный процесс используется для выплавки ферромolibдена на блок [86, с. 521; 87, с. 314].

Восстановление WO_3 водородом описано в работе [88, с.75]. Более глубокое изучение данного процесса приводится в [89, с. 61-64], где восстановление триоксида вольфрама протекает в 4 стадии:

- 1) $\text{WO}_3 + 0,1\text{H}_2 \rightarrow \text{WO}_{2,9} + 0,1\text{H}_2\text{O}$, $\Delta H_{298}^\circ = +167 \text{ кДж/моль}$;
 - 2) $\text{WO}_{2,9} + 0,18\text{H}_2 \rightarrow \text{WO}_{2,72} + 0,18\text{H}_2\text{O}$, $\Delta H_{298}^\circ = +69,5 \text{ кДж/моль}$;
 - 3) $\text{WO}_{2,72} + 0,72\text{H}_2 \rightarrow \text{WO}_2 + 0,72\text{H}_2\text{O}$, $\Delta H_{298}^\circ = +21,8 \text{ кДж/моль}$;
 - 4) $\text{WO}_2 + 2\text{H}_2 \rightarrow \text{W} + 2\text{H}_2\text{O}$, $\Delta H_{298}^\circ = +38,4 \text{ кДж/моль}$;
- Суммарная реакция: $\text{WO}_3 + 3\text{H}_2 = \text{W} + 3\text{H}_2\text{O}$.

В реальных условиях восстановления не соблюдается строгая последовательность четырех стадий восстановления.

Физико-химические основы углеродотермического восстановления триоксида вольфрама рассмотрено в работах [90, 88, с.105]. Прямое взаимодействие вольфрама с углеродом начинается выше 850°C , а при $1400...1410^\circ\text{C}$ с большой скоростью образуются соединения с большой насыщенностью углеродом. Вольфрам образует два

устойчивых карбида – WC и W_2C , которые неминуемо присутствуют в восстановленном продукте.

Процесс взаимодействия оксидов вольфрама с углеродом, во многом схожий с процессом взаимодействия оксидов молибдена с углеродом, осуществляется по следующим реакциям [91, с.220]:
 $\text{WO}_{3(\text{т})} = \text{WO}_{3(\text{л})}$; $\text{WO}_{3(\text{л})} + \text{C}_{(\text{т})} = \text{W}_{(\text{т})} + \text{CO}_{(\text{г})} + \text{CO}_{2(\text{г})}$; $\text{W}_{(\text{т})} + \text{WO}_{3(\text{л})} = \text{WO}_{2(\text{т})} + \text{O}_{2(\text{г})}$; $\text{WO}_{2(\text{т})} + \text{C}_{(\text{т})} = \text{W}_{(\text{т})} + \text{CO}_{2(\text{г})}$; $\text{CO}_2 + \text{C} = 2\text{CO}$; $\text{W}_{(\text{т})} + \text{C}_{(\text{т})} = \text{WC}_{(\text{т})}$.

В работе [92] сделана попытка систематизации результатов термодинамических исследований в системе Mo-O-H-C для установления условий восстановления молибдена и молибденосодержащих сплавов. Результаты предварительного анализа этой системы [93] показывают, что в области протекания процессов восстановления стабильными могут быть фазы Mo , MoO_2 , Mo_2C , H_2 , H_2O , C , CO , CO_2 между которыми могут протекать независимые реакции [94, с. 9].

Таким образом, по мнению авторов работ [93; 95, с.9] термодинамическую схему восстановления оксидов молибдена на основании приведенной диаграммы можно представить в виде:



Острик П.Н. и Гасик М.М. [95; 96; с. 9; 97] считают, что по виду система W-C-O-H аналогична приведенной выше и отличается только значениями температур, состава газовой фазы и типом карбида WC . При общем давлении $P_{\text{CO}_2} + P_{\text{CO}} = 101 \text{ кПа}$ и температурах ниже 1108 К восстановление протекает по монокарбида вольфрама:



а выше 1108 К – до вольфрама:



Однако при достаточно низком CO_2/CO в равновесной газовой фазе может протекать реакция вторичного карбидообразования (так как и в системе Mo-C-O-H):



Для этих систем характерным является влияние величины внешнего давления на изменение положения "тройной" точки $\text{Mo-Mo}_2\text{C-MoO}_2$ или W-WC-WO_2 [93]. Таким образом, в системе $(\text{Mo, W})\text{-C-O-H}$ отчетливо выражена склонность к карбидообразованию и восстановление оксидов MoO_2 (WO_2) возможно непосредственно до

карбидов Mo_2C (W_2C). Следовательно, для получения безуглеродистых продуктов молибдена и вольфрама необходимо использовать более высокие температуры [84, с. 97].

Восстановление оксида хрома водородом может быть описано уравнениями [98, с. 29-43]:

- 1) $Cr_2O_{3(тв)} + 3H_{2(г)} = 2Cr_{(тв)} + 3H_2O_{(г)}$
- 2) $Cr_2O_{3(тв)} + 3H_{2(г)} = 2CrO_{(тв)} + H_2O_{(г)}$
- 3) $CrO_{(тв)} + H_{2(г)} = Cr_{(тв)} + H_2O_{(г)}$

Вопрос о том, протекает ли восстановление Cr_2O_3 до металлического хрома непосредственно по реакции (1, 3) или ступенчато с промежуточным образованием CrO , по мнению авторов работы [98, с. 29-43], определяется более вероятным непосредственным восстановлением Cr_2O_3 в Cr до температуры плавления эвтектики в системе $Cr-Cr_2O_3$ ($1660^\circ C$). Выше нее можно рассматривать реакции:

- 1) $Cr_2O_{3(тв)} + H_{2(г)} = 2CrO_{(ж)} + 3H_2O_{(г)}$
- 2) $CrO_{(ж)} + H_{2(г)} = Cr_{(тв)} + H_2O_{(г)}$

где под $CrO_{(ж)}$ понимается жидкая эвтектика $Cr-Cr_2O_3$, близкая по составу к формуле CrO .

Термодинамика восстановления оксида хрома углеродом рассмотрена в работах [90, 98, с. 46-57; 99, с. 62-65], где описаны условия равновесия в системе $Cr_2O_3(тв)-Cr_2O_3(ж)-Cr_{(тв)}-CO_{(г)}-C_{(тв)}$ при протекании следующих реакций (принимая, что карбид хрома $Cr_{23}C_6$ имеет формулу Cr_4C) [99, с. 62-65]:

- 1) $Cr_2O_3 + 3C = 2Cr + 3CO$; $\Delta G_1 = -818561 - 540,77T$,
- 2) $Cr_2O_3 + 13/3C = 2/3Cr_3C_2 + 3CO$; $\Delta G_2 = -762542 - 548,72T$,
- 3) $Cr_2O_3 + 27/5 Cr_3C_2 = 13/5 Cr_7C_3 + 3CO$; $\Delta G_3 = -794872 - 572,41T$,
- 4) $Cr_2O_3 + 14/5 Cr_3C_2 = 27/5 Cr_4C + 3CO$; $\Delta G_4 = -929134 - 497,0T$,
- 5) $Cr_2O_3 + 3Cr_4C = 14Cr + 3CO$; $\Delta G_5 = -1043016 - 534,49T$

Как следует из данных, приведенных выше, во всем принятом интервале температур наиболее развитые должны иметь реакции образования карбидов, особенно карбида Cr_3C_2 , в то время как протекание реакций (1) и (5) термодинамически маловероятно. Таким образом, рассмотрение термодинамических условий восстановления твердого оксида хрома Cr_2O_3 углеродом позволяет сделать вывод о том, что при атмосферном давлении получение металлического хрома по реакции (1) не может быть осуществлено [99, с. 64].

Однако, термодинамический анализ восстановления оксида хрома углеродом показывает, что если при атмосферном давлении наиболее вероятным является протекание реакции образования кар-

бидов, то в вакууме принципиально возможно получение металлического хрома с низким содержанием углерода путем разложения карбидов избытком оксида хрома [99, с. 65].

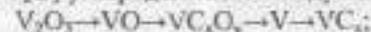
Диаграмму $Cr-C-O-H$, описывающую комбинированное восстановление оксида хрома Cr_2O_3 , разработали авторы работы [95, с. 10-12]. Из полученных данных следует, что восстановление оксида хрома начинается при температуре $1374 K$ с образованием высшего карбида Cr_3C_2 . Температуры начала реакций образования карбидов Cr_3C_2 и $Cr_{23}C_6$ соответственно равны 1388 и $1424 K$. Аналогично температура начала протекания реакции образования Cr - выше $1933 K$. Исходя из диаграммы судя по значениям свободной энергии Гиббса и отношению P_{CO_2}/P_{CO} в зависимости от температуры, процессы карбидообразования начинаются при более низких температурах, чем восстановление до хрома металлического. Данное обстоятельство свидетельствует, что вероятность образования безуглеродистого продукта очень низкая [97].

Анализ углеродотермического восстановления оксидов ванадия проведен в работах [90, 91, с. 208-211]. Реакции восстановления ванадия углеродом и соответствующее им изменение энергии Гиббса (Дж/моль) приведено ниже [90]:

- $$1/5V_2O_5 + C = 2/5V + CO; \Delta G_T^* = -20800 + 171,95T;$$
- $$1/5V_2O_5 + 2/5C = 2/5VC + CO; \Delta G_T^* = -150250 + 160,6T;$$
- $$1/3V_2O_5 + C = 2/3V + CO; \Delta G_T^* = -300100 + 165,3T;$$
- $$1/3V_2O_5 + 5/3C = 2/3VC + CO; \Delta G_T^* = -214150 + 146,4T;$$

Из приведенных выше значений изменения энергии Гиббса вытекает, что восстановление V_2O_5 идет преимущественно с образованием VC . Использование в качестве восстановителя углерода обуславливает высокое содержание последнего в продуктах восстановления вследствие образования карбидов.

Образование оксикарбидов при углеродотермическом восстановлении триоксида ванадия V_2O_5 типа VC_2O_5 отмечаются в работах [91, с. 208; 100, с. 178, 179; 101, с. 15;]. При этом схема восстановления V_2O_5 углеродом имеет следующий вид [91, с. 208]:



Исследования показали, что с ростом температуры степень восстановления V_2O_5 возрастает от 20% , при температуре $1300^\circ C$ до 68% при $1500^\circ C$, при этом действительным восстановителем главным образом является CO [102, с. 130, 131].

Углеродотермический способ восстановления оксидов ниобия описан в работах [89, с. 109-114; 91, с.211-214; 103, с.76-82]. Там указано, что в зависимости от условий протекания реакции взаимодействия пентоксида ниобия с углеродом конечными твердыми продуктами взаимодействия могут быть либо металлический ниобий, либо карбид ниобия.

Взаимодействие пентоксида ниобия с углеродом происходит по следующей схеме: 1) $Nb_2O_5 + C = 2NbO + CO$; 2) $Nb_2O_5 + C = NbO + CO$; 3) $NbO + 2C = NbC + CO$; 4) $NbO + C = Nb + CO_2$; 5) $NbO + NbC = 2Nb + CO$; 6) $C + CO = 2CO$;

Условия взаимодействия пентоксида ниобия с углеродом в сильной степени зависят от состава промежуточных продуктов. Реакция (1) может протекать при атмосферном давлении при температуре 760°C. Для осуществления реакций (2, 3) в тех же условиях необходима температура 1070°C и 1170°C. Реакция (4) термодинамически находится в более благоприятных условиях по сравнению с реакцией (5). Однако учитывая, что наряду с реакцией (2) протекает реакция (3), наиболее вероятной реакцией с образованием металлического ниобия будет реакция (5). В условиях атмосферного давления эта реакция протекает при 2030°C; в вакууме температура протекания этой реакции снижается.

При контактном взаимодействии пентоксида ниобия с углеродом образование в зоне контакта металлического ниобия как окончательного продукта реакции маловероятно, так как ниобий, взаимодействуя с углеродом, переходит в карбид ниобия. Таким образом, конечным продуктом взаимодействия при контакте пентоксида ниобия с углеродом будет слой карбида ниобия.

Взаимодействие оксидов ниобия и его карбидов при температуре выше 1500°C идет через газовую фазу, однако этой фазой, как показано в работе [103, с.76-82], является не оксид углерода, а пары восстановленных низших оксидов ниобия.

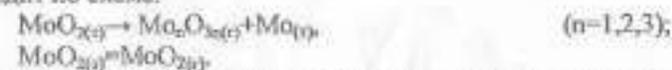
Так, по данным работ [91, с.211-214], [103, с.76-82], [89, с. 109-114], в системе Nb-C-O термодинамически наиболее вероятно восстановление NbO до высшего карбида ниобия NbC; несколько менее благоприятны условия восстановления до низшего карбида ниобия Nb₂C. Восстановление пентоксида ниобия до металлического ниобия термодинамически наиболее затруднено.

а) Термодинамический анализ реакций испарения основных соединений системы Mo-O-C. Результаты работ [104, с.201-209;

105, с.261-271] свидетельствуют о проявлении полимеризации при испарении MoO₃, при этом авторами сделан вывод, что насыщенный пар триоксида молибдена состоит из молекул Mo₃O₉, Mo₄O₁₂, и Mo₇O₁₅, то есть испарение триоксида молибдена происходит по схеме:



Авторами работ [104, с.201-209; 105, с.261-271] сделан вывод, что испарение MoO_{2(g)} в области температур 1540-1770 К происходит по схеме:



Согласно работе [106, с.339-342] молибдат кальция сублимирует почти на 88 % в виде молекул CaMoO_{4(g)} и частично в виде молекул MoO_{3(g)}.

Испарение карбида молибдена Mo₂C происходит согласно реакции [107, с.190-191]:



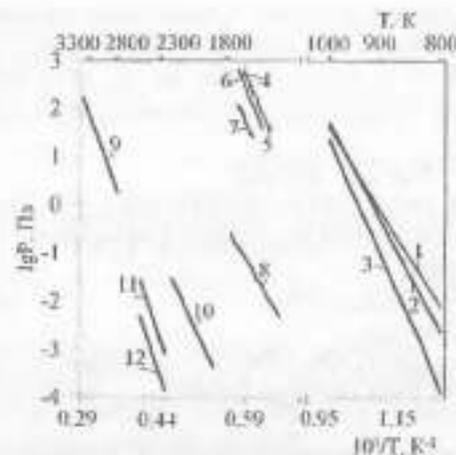
Пар над Mo_(г,ж) состоит в основном из Mo_(г) [105, с.261].

Зависимость парциального давления компонентов над оксидами молибдена MoO₂ и MoO₃, карбидом Mo₂C и молибденом металлическим от температуры приведена на рис.1.1.

Из рис.1.1 вытекает, что из исследуемых соединений триоксид молибдена имеет наибольшую упругость паров. Давление паров над MoO₂ на несколько порядков меньше, чем над MoO₃. Отмечается полимеризация оксидов молибдена в процессе сублимации. Значительно ниже давление пара отмечено над Mo металлическим.

Значения упругости паров над карбидом Mo₂C в исследуемом температурном интервале ниже, чем над Mo. Исследования испарения молибдата кальция, как основного компонента концентратов марок МДК1 и МДК2 [2, с. 19], указывает на промежуточное значение упругости его паров между MoO₂ и Mo. Исходя из графика, повышение температуры в системе приведет к сближению значений упругости паров над Mo и Mo₂C.

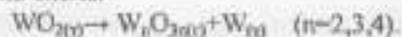
б) Термодинамический анализ реакций испарения основных соединений системы W-O-C. В работе [105, с.272-281] указано, что в паргазовой фазе присутствуют молекулы W₃O_{9(g)}, W₃O_{12(g)}, W₄O_{12(g)} и W₇O_{15(g)}. Обнаружено, что в присутствии паров воды давление пара WO₃ заметно возрастает.



1. $P(\text{MoO}_3)$; 2. $P(\text{Mo}_2\text{O}_7)$; 3. $P(\text{Mo}_2\text{O}_5)$; 4. $P(\text{Mo}_2\text{O}_6)$; 5. $P(\text{MoO}_3)$; 6. $P(\text{MoO}_2)$; 7. $P(\text{Mo}_2\text{O}_5)$; 8. $P(\text{CaMoO}_4)$; 9. $P(\text{Mo})$; 10. $P(\text{Mo})$; 11. $P(\text{Mo})$; 12. $P(\text{C})$.

Рисунок 1.1 - Температурная зависимость давления пара над MoO_3 (1-3) [104, с.201-209], MoO_2 (4-7) [105, с.261-271], CaMoO_4 (8) [106, с.339-342], Mo (9,10) [2, с. 388; 105, с.261], Mo_2C (11,12) [107, с.190-191]

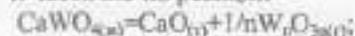
Авторы работ [104, с.209-214; 105, с.272-281] отмечают, что диоксид вольфрама при испарении в области температур 1400...1650 К диспропорционирует на металлический вольфрам и газообразные оксиды вольфрама. Также указывается, что в интервале температур 1420...1550 К в насыщенном паре над $\text{WO}_{2(g)}$ присутствуют молекулы $\text{W}_3\text{O}_{12(g)}$, $\text{W}_3\text{O}_{10(g)}$ и $\text{W}_2\text{O}_{6(g)}$. Авторами работ [104, с.209-214; 105, с.272-281] указывается, что испарение WO_2 происходит по схеме:



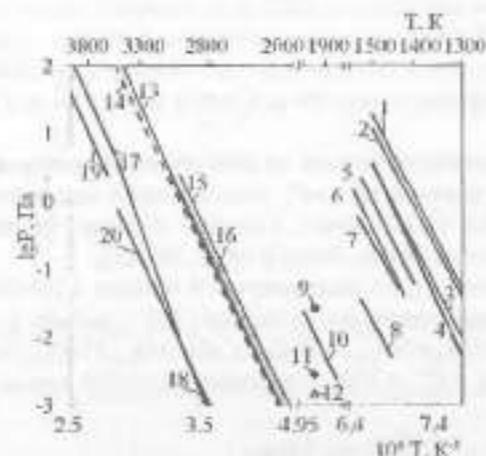
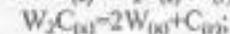
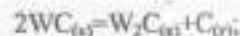
Согласно работе [106, с.392-395] испарение вольфрамата кальция CaWO_4 протекает в большей мере по реакции



и частично по реакции



В работе [108, с. 25-27] отмечено, что испарение карбидов вольфрама WC и W_2C преимущественно проходит по следующим реакциям:



1. $P(\text{Общ.})$; 2. $P(\text{W}_3\text{O}_9)$; 3. $P(\text{W}_3\text{O}_8)$; 4. $P(\text{W}_4\text{O}_{12})$; 5. $P(\text{W}_2\text{O}_6)$; 6. $P(\text{W}_3\text{O}_9)$; 7. $P(\text{W}_2\text{O}_6)$; 8. $P(\text{W}_4\text{O}_{12})$; 9. $P(\text{Общ.})$; 10. $P(\text{CaWO}_4)$; 11. $P(\text{WO}_3)$; 12. $P(\text{W}_2\text{O}_6)$; 13. $P(\text{Общ.})$; 14. $P(\text{C})$; 15. $P(\text{Общ.})$; 16. $P(\text{C})$; 17-20. $P(\text{W})$.

Рисунок 1.2 - Температурная зависимость давления пара над WO_3 (1-5) [104, с.209-214], WO_2 (6-8) [105, с.272-281], CaWO_4 (9-12) [106, с.392-395], W_2C (13, 14, 17) [108, с. 25-27], WC (15, 16, 18) [108, с. 25-27], W (19,20) [88, с. 258,259; 105, с.272]

Исходя из представленных реакций и зависимостей на рис 1.2, над карбидами прослеживается большее парциальное давление углерода, чем вольфрама, и, следовательно, более интенсивное испарение углерода из WC и W_2C .

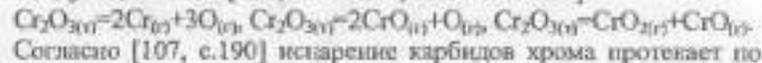
Пар над $\text{W}_{(г)}$ состоит в основном из $\text{W}_{(г)}$ [105, с.272].

Из рис 1.2 вытекает, что из исследуемых соединений триоксид вольфрама имеет наибольшую упругость паров. Давление паров над

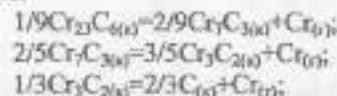
WO_2 приблизительно на порядок ниже, чем над WO_3 . Отмечается полимеризация оксидов вольфрама в процессе сублимации. Значительно ниже давление пара отмечено над W металлическим. Упругость паров вольфрама над карбидами WC и W_2C близка к значению давления пара над вольфрамом металлическим. Упругость паров углерода при испарении карбидов на несколько порядков выше давления паров вольфрама. Исследования испарения вольфрамата кальция, как основного компонента шеститового концентрата указывает на промежуточное значение упругости его паров между WO_3 , WO_2 и W , WC , W_2C .

в) Термодинамический анализ реакций испарения основных соединений системы $Cr-O-C$. Исследование испарения Cr_2O_3 показали, что Cr_2O_3 сублимирует, главным образом, распадаясь на элементы, испаряется конгруэнтно [104, с.196-201].

Испарение Cr_2O_3 в температурной области 1740-2050 К протекает по следующей схеме [104, с.196-201; 105 с. 249-261]:



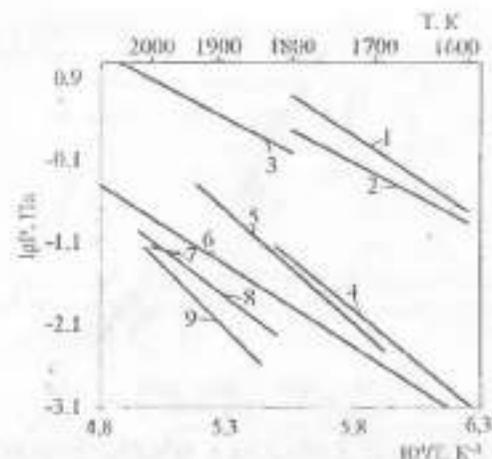
Согласно [107, с.190] испарение карбидов хрома протекает по схеме:



Пар $Cr_{(г,ж)}$ состоит в основном из $Cr_{(г)}$ [105, с.249].

На основе данных работ [104, с.196-201; 105, с.249-261; 107, с.190] проведено построение комплексной зависимости парциального давления паров компонентов над Cr_2O_3 , $Cr_{23}C_6$, Cr_7C_3 , Cr_2C_2 и Cr от температуры (рис.1.3).

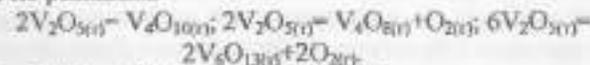
Из рис.1.3 вытекает, что из исследуемых соединений наибольшую упругость паров имеют карбиды хрома. Давление паров хрома над карбидами снижается от $Cr_{23}C_6$ до Cr_7C_3 и Cr_2C_2 . Упругость паров $Cr_{(г)}$ над оксидом Cr_2O_3 в исследуемом температурном интервале ниже, чем над карбидами, но выше чем над хромом металлическим. Наименьшее парциальное давление над оксидом Cr_2O_3 имеют газобразные оксидные соединения хрома $CrO_{(г)}$, $CrO_{2(г)}$ и кислород $O_{2(г)}$.



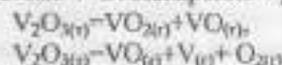
1-3. $P(Cr)$; 4. $P(Общ.)$; 5-6. $P(Cr)$; 7. $P(O_2)$; 8. $P(CrO)$; 9. $P(CrO_2)$

Рисунок 1.3 - Температурная зависимость давления пара над $Cr_{23}C_6$ (1) [107, с.190], Cr_7C_3 (2) [107, с.190]; Cr_2C_2 (3) [107, с.190], Cr_2O_3 (4,5,7-9) [105 с. 249-261], Cr (6) [105, с.249]

г) Термодинамический анализ реакций испарения основных соединений системы $V-O-C$. В работах [104, с.179-187; 105, с.222-231] имеются сведения, что пар над V_2O_5 состоит из молекул V_2O_{10} , V_6O_{14} , V_6O_{12} , V_4O_8 , V_2O_4 , O_2 . Установлено, что испарение V_2O_5 происходит по реакциям:

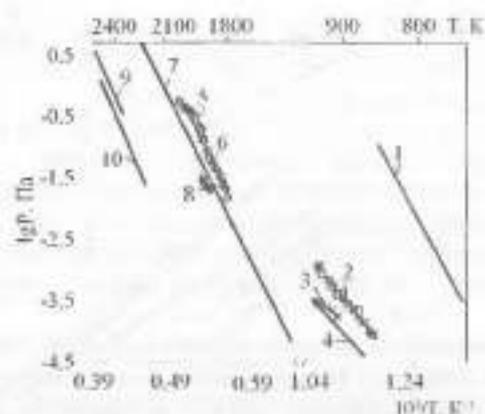


В работе [104, с.179-187; 105, с.222-231] утверждается, что $V_2O_{3(г)}$ является единственным конгруэнтно испаряющимся оксидом в системе $V-O$. Испарение V_2O_3 описывается двумя процессами:



Испарение VO происходит по реакции:

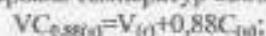




1. $P(O_2)$; 2. $P(V_4O_{10})$; 3. $P(V_2O_5)$; 4. $P(V_6O_{14})$; 5. $P(VO_2)$; 6. $P(VO)$; 7. $P(V)$; 8. $P(VO)$; 9, 10. $P(V)$

Рисунок 1.4 - Температурная зависимость давления пара над V_2O_5 (1-4) [105, с.222-231], V_2O_5 (5,6) [105, с.222-231]; V (7) [101, с.8; 105, с.222]; VO (8) [105, с.222-231]; VC (9) [109, с.187]; $VC_{0,88}$ (10) [107, с.190]

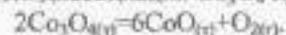
В работе [107, с.190-191] описана схема реакции испарения карбида ванадия $VC_{0,88}$ и значения давления пара над данным карбидом в интервале температур 2200...2500K:



Пар над $V_{(g)}$ состоит в основном из $V_{(g)}$ [105, с.222].

Из рис.1.4 вытекает, что из исследуемых соединений пентаоксид ванадия имеет наибольшую упругость паров. Причем в процессе сублимации наблюдается полимеризация и выделение кислорода, парциальное давление которого наиболее высокое. Немного ниже прослеживается упругость паров над низшими оксидами ванадия V_2O_5 и VO. Практически на одном уровне с ними находится значение давления паро-газовой фазы над ванадием металлическим. Наименьшее давление пара отмечено над карбидными соединениями ванадия.

д) Термодинамический анализ реакций испарения основных соединений системы Co-O-C. В работе [105, с.310-317] подтверждено, что диссоциация Co_2O_4 протекает по реакции:

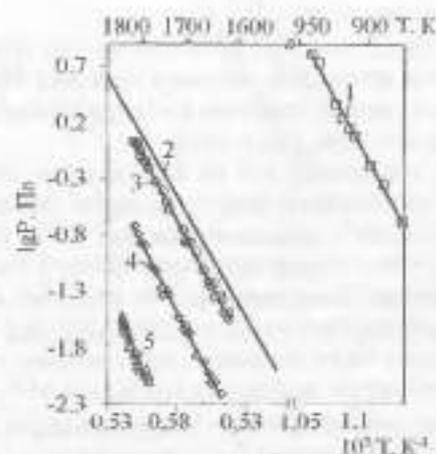


При испарении CoO имеют место следующие реакции [105, с.310-317]:



Пар над $Co_{(г)}$ состоит в основном из $Co_{(g)}$ [105, с.310].

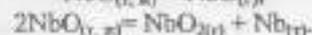
Из рис.1.5 вытекает, что оксид кобальта Co_2O_4 имеет высокое давление кислорода при диссоциации. В результате выделения кислорода происходит его разложение с образованием CoO. В отличие от Co_2O_4 оксид кобальта CoO имеет меньшее значение упругости паров. Отмечено более высокое парциальное давление $Co_{(g)}$ чем $O_{2(g)}$ и $CoO_{(g)}$ в парогазовой фазе над $CoO_{(г)}$. Значение парциального давления $Co_{(g)}$ над кобальтом металлическим очень близко к давлению газообразного кобальта над $CoO_{(г)}$.



1. $P(O_2)$; 2,3. $P(Co)$; 4. $P(O_2)$; 5. $P(CoO)$

Рисунок 1.5 - Температурная зависимость давления пара над Co_2O_4 (1), Co (2), CoO (3-5) [105, с.310-317]:

е) Термодинамический анализ реакций испарения основных соединений системы Nb-O-C. Испарение $NbO_{(г)}$ по данным работы [104, с. 188-193; 105, с. 231-238] можно представить двумя процессами — испарением оксида и его диспропорционированием:



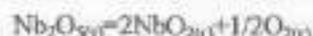
Большая часть NbO испаряется, диспропорционируя с образованием $NbO_{2(x)}$ и $Nb_{(y)}$. В работах [104, с. 188-193; 105, с. 231-238] сделано заключение, что испарение NbO_2 протекает в основном по схеме



и в меньшей степени по реакции



Пятиоксид ниобия, по данным работы [104, с. 188-193] диссоциирует по схеме:



По данным работы [107, с.190,191] испарение карбида ниобия $NbC_{0,98}$ в температурном интервале 2670...3170 К проходит по реакции:



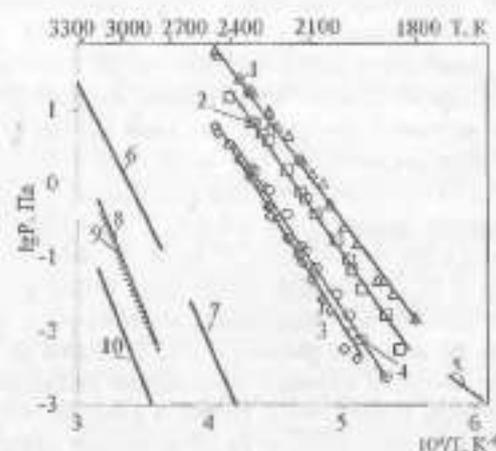
Пар над $Nb_{(y)}$ состоит в основном из $Nb_{(y)}$ [105, с.231].

Результаты измерений давления пара над $NbO_{(x,y)}$, $NbO_{2(x,y)}$ и $Nb_2O_{5(y)}$ соответственно реакциям (1-5) приведены на рис. 1.6 [104, с. 188-193; 105, с. 231-238; 110, с. 163].

Из рис.1.6 вытекает, что из исследуемых соединений диоксид ниобия имеет наибольшую упругость паров. Значения упругости паров над NbO близки к давлению пара над NbO_2 . Проследивается закономерность, что в случае испарения оксидов ниобия NbO_2 , NbO и Nb_2O_5 наиболее высокое парциальное давление имеет $NbO_{2(x,y)}$, что объясняет преобладание его в газовой фазе над оксидами [111, с. 182]. Значительно ниже давление пара отмечено над Nb металлическим. Упругость паров ниобия над карбидами $NbC_{0,77}$ и $NbC_{0,98}$ ниже, чем над ниобием металлическим. Упругости паров углерода и ниобия при испарении $NbC_{0,77}$ имеют близкие значения.

Следовательно, для снижения потери молибдена, вольфрама, ванадия, ниобия сублимацией с повышением температуры при использовании легирующих добавок для выплавки стали, целесообразным является перевод оксидных соединений в карбиды или металлы. При этом углерод, присутствующий в карбидах, дополнительно снижает угар, обеспечивая повышенный восстановительный потенциал. В отличие от случая с молибденом, вольфрамом, ванадием, ниобием перевод оксида хрома Cr_2O_3 в карбиды не дает эффекта снижения упругости паров над соединениями. В данном случае карбидная составляющая служит для повышения восстановительного потенциала хромосодержащего сырья во время легирования стали и является дополнительной защитой от окисления хрома и перехода его в шлак в

виде оксидов. Давление паров CoO в исследуемом температурном интервале имеет относительно низкое значение. Однако такие факторы, как пониженное внешнее давление и движение газовой среды над оксидами, которые могут быть вызваны технологической необходимостью, могут значительно повысить летучесть соединений, что требуется учитывать при использовании легирующих материалов при выплавке стали.



1,2. $P(NbO_2)$; 3,4. $P(NbO)$; 5. $P(O_{общ.})$; 6-8. $P(Nb)$; 9. $P(C)$; 10. $P(Nb)$

Рисунок 1.6 - Температурная зависимость давления пара над NbO_2 (1,3) [105, с. 231-238], NbO (2,4) [105, с. 231-238], Nb_2O_5 (5) [110, с. 163], Nb (6,7) [105, с.231; 103, с.6], $NbC_{0,77}$ (8,9) [109, с. 187], $NbC_{0,98}$ (10) [107, с. 190]

1.4 Сравнительный анализ безотходных технологий получения и использования губчатых и порошковых легирующих материалов и лигатур

Характерной закономерностью в динамике роста мирового производства стали прослеживается ее структурные изменения в сторону опережающих темпов развития качественных сталей по отношению к

массовым [112]. Ведущие производители рассматривают электрометаллургично качественные стали как наиболее современную и эффективную технологию выплавки стали. Ожидается, что в мире доля электростали составит 50 % [113]. В настоящее время электрометаллургическое производство Украины представлено главным образом четырьмя сталеплавильными предприятиями: ЗАО "Мини-металлургической завод "ИСТИЛ (Украина)", ОАО "Днепропетросталь", ОАО "Краматорский завод "Энергомашспецсталь" и ДП "Завод утяжеленных буровых и ведущих труб" [114]. Резкое повышение цен на рынке легирующих материалов [35] повлекло в III квартале 2008 года стремительное подорожание металлопродукции [115], и сокращение мирового производства стали примерно на 15 % [116], данная проблема коснулась, в том числе, и порошковой металлургии, где значительно снизились объемы реализации продукции [117]. В Украине падение производства стали в IV квартале 2008 года было наибольшим в мире и составило 37 % по отношению к уровню июля того же года [118]. Серьезное укрепление Китая и стран азиатского региона как экспортёра легирующих материалов и стали обостряет конкуренцию на мировом рынке [119-122]. Одной из причин возникших проблем является сырьевая ориентация экспорта и экономики в целом и слабость финансового рынка и конкурентной среды. Большим запасом экономии средств на легирующие материалы тугоплавких элементов являются историчные минеральные ресурсы, использование которых для Украины приобретает еще большую актуальность в условиях отсутствия собственной минерально-сырьевой базы [123]. Поэтому для равноправного партнерства на мировом рынке повышение качества, а также ресурсо- и энергосбережение является неоспоримым условием [124, 125].

Перспективные зарубежные научные разработки и практика свидетельствуют о том, что предпочтение отдается процессам получения металлизированных концентратов на основе тугоплавких элементов в виде брикетов или таблеток. В этом смысле порошковая металлургия обладает огромными потенциальными возможностями для создания экономичных и высококачественных материалов; ее процессы, как правило, протекают при температурах на 20...30 % ниже температуры плавления, тем самым обеспечивая возможность экономии энергоресурсов. В планировании ведущих производств, специализирующихся на выпуске легирующих материалов и выплавке сталей с их применением, эти факторы являются решающими [3, 4, 52, 53].

Подтверждением вышеизложенного подхода в решении стратегических проблем ресурсосбережения может служить опыт технологии производства металлизированного молибденового концентрата (губчатого ферромolibдена) [127]. Выявлен ряд преимуществ по сравнению с действующим технологическим регламентом и достигнутыми показателями производства металлизированного молибденового концентрата (КММ, губчатый ферромolibден) нового легирующего материала на основе молибдена в шахтных электрических печах [128]:

- выход сырых брикетов из шихты 92...93 %;
- степень восстановления брикетов при металлизации в пельных агрегатах 96,9...98,3 %;
- производительность процесса восстановления 263,1...301,4 кг/час при пересчете на содержание молибдена в металлизированном продукте;
- при легировании расплава стали 08X17H15M3T (ЭП-580) молибденом металлизированного концентрата скорость его растворения изменяется в интервале от 5 до 24 минут, в зависимости от содержания молибдена в металлизированном продукте.
- усвоение молибдена расплавом изменялось в пределах от 92,1 до 94,9 %, что значительно выше усвоения, достигнутого заводской практикой при легировании расплава стали обожженным молибденовым концентратом, которое составляет (в среднем) 84,6 %;
- сокращаются практически до 0,5 % мас., механические потери компонентов шихты и, следовательно, потери молибдена.

Определены рациональные технологические параметры процесса комбинированного восстановления обожженного молибденового концентрата до губчатого ферромolibдена. При реализации данных параметров снижение содержания серы и фосфора в металлизированном молибденовом концентрате достигает 4...6 раз, что значительно ниже, чем в стандартном ферромolibдене. Это позволяет расширить сортимент выплавляемых сталей, в также улучшить их качественные показатели за счет применения металлизированного молибденового концентрата с более низким содержанием серы и фосфора [129]. Положительные результаты получены при разработке технических решений по интенсификации и процесса металлизации оксидов молибдена. Параллельно разработаны технологические параметры получения губчатого ферровольфрама [130]. Технические решения, направленные на интенсификацию процесса металлизации, позволили по-

высить удельную производительность печных агрегатов в 1,3...1,5 раза по сравнению с аналогичным процессом в шахтной печи [128] за счет прямого подвода тепловой энергии в реакционную зону, выход по ведущим элементам близко к 100 %, снижение удельного расхода электроэнергии в 1,9...2,2 раза [130]. Ввод увлажнителя в состав шихты позволяет практически исключить механические потери компонентов и, что главное, сделать его непосредственно полезным реакгентом комбинированного восстановления оксидов молибдена в печных агрегатах [131]. Во избежание потерь молибдена и вольфрама в газовую фазу (в виде их высших оксидных соединений) процесс осуществляют в две стадии: вначале при относительно низких температурах 923...1223 К в течение 4...9 ч, а затем, когда брикеты содержат смесь низших оксидов Mo - и/или W, осуществляется довосстановление при температуре 1373...1723 К в течение 2...6 ч [130]. При легировании стали и сплавов усвоение вольфрама и молибдена увеличивается на 6,20 и 7,52 % соответственно, хрома, ванадия и марганца - в 2...3 раза [128].

Применение КММ для легирования стали 38ХНМ при выплавке в мартеновской печи не вызывает технологических затруднений. Ввод КММ в жидкую ванну и ковш обеспечивает достаточно высокое усвоение молибдена (на 3...5 % выше по сравнению с вводом ферромolibдена в печь). Качество стали 38ХНМ, выплавленной с применением КММ, соответствует требованиям ГОСТ 14.21-77 [132].

Исследования технологии легирования быстрорежущей стали концентратом КММ показали, что при его расходе 24 кг/т стали степень усвоения хрома, вольфрама, молибдена, ванадия повысилась с 78,4; 87,4; 86,8; 73,5 до 87,8; 92,7; 88,9; 77,6 %, а выход годного увеличился с 57,7 (с применением КМо) до 62,6 %. С повышением расхода КММ до 31 кг/т стали степень усвоения этих элементов возросла соответственно с 87,8; 92,7; 88,9; 77,6 до 91,4; 94,8; 95,0; 82,3 % вследствие снижения окислительного потенциала шихты и увеличения скорости растворения в расплаве стали по сравнению со стандартным ферромolibденом. По содержанию примесей цветных металлов сталь Р6М5 в случае легирования ее молибденом концентрата КММ имеет значительно лучшие показатели, чем при применении обожженного молибденового концентрата. Так, содержание свинца снижается соответственно с 0,33 и 0,20 до 0,004 и 0,005 %, а мышьяка и олова - на 30...40 %. По качеству металла, выплавленного с применением КММ, не уступает металлу, полученному с использова-

нием КМо2 и ФМо60, а сквозная степень использования ведущих легирующих элементов при производстве других сталей (АР6М5, А11Р3М3Ф2, Р6М5К2, 10Р6М5) — на уровне стали Р6М5 и на 4...10 % выше аналогичных показателей действующей технологии [133, 134].

На примере производства и использования губчатого ферромolibдена для легирования стали Р6М5 в работе [135,136] выполнена количественная оценка экономической эффективности. Полученные результаты подтверждают целесообразность и перспективность применения данного легирующего материала.

Исследование термодинамического равновесия углеродотермического восстановления оксидов хрома из рудного сырья, применительно к технологии производства хромосодержащих брикетов для легирования стали, в интервале температур 300...1700 К свидетельствует о наибольшей вероятности образования металлокарбидной составляющей хрома и железа и оксидной части сопутствующих примесей Si, Al, Ca и Mg, наличие которых подтверждено рентгеноструктурным анализом продуктов взаимодействия хромовой руды с углеродом [137].

Исходный брикет представлен в основном оксидами Cr_2O_3 и Fe_2O_3 , а после сушки при 773 К наблюдается активное взаимодействие оксидов хрома с углеродом, в результате которого появляется значительное количество карбидов Cr_7C_3 и $Cr_{23}C_6$. Дальнейшая тепловая обработка в токе аргона и водорода при 1473 К в изотермическом режиме в течение 6 ч. сопровождается активным карбидообразованием с появлением новых карбидов Cr_7C_2 и Fe_7C . На последних стадиях процесса возможно образование $FeCr$ и даже Cr металлического, однако реакции образования этих фаз не получают значительного развития и носят локальный характер, что подтверждено их содержанием в целевом продукте - не более 5...10 % [138, 139]. Изготовление хромосодержащих брикетов брикетов по разработанной технологии с усилием прессования 120...160 т/брикет обеспечивает изменение плотности в пределах от 2,64 до 3,55 г/см³. В свою очередь, регулирование плотности в заданных пределах позволило применить различные способы легирования стали, в том числе и на границе раздела шлак-металл. Это дает возможность сократить потери хрома за счет снижения влияния кислорода атмосферы печи [137, 140].

Прямое легирование стали 40X1 из брикетов с содержанием ведущего элемента 35,5 % обеспечивает его усвоение расплавом стали более чем на 96 %. При выплавке стали марок 20-40X12, 40X13, 95X18, X12M4Ф и 4X5MФС и др. в дуговой печи ДСП-25 с применением хромосодержащих брикетов по усвоению хрома, содержанию углерода и фосфора показали, что они могут использоваться взамен среднеуглеродистого феррохрома по ГОСТ 4757-79 марок ФХ100-ФХ400, в которых содержание углерода ограничено, 1-4 %, фосфора не более 0,03...0,05 %. Усвоение хрома жидкой сталью из брикетов по периодам плавки и в зависимости от способа введения в расплав колебалось в пределах 87...93 %. Однако, себестоимость передела производства нового легирующего материала на 30...40 % ниже, чем в руднотермическом производстве феррохрома [141,142]. Установлена сквозная экономическая эффективность капитальных вложений на разработку и внедрение технологии и производства хромосодержащих брикетов и использования их в качестве легирующего материала в сталеплавильном производстве, которая находилась в пределах 0,40...0,62 (ден.ед./год)/ден.ед. [143].

Проведенные расчеты в работах [144, 145] подтверждают существенную экономию при использовании хромосодержащих брикетов при выплавке инструментальных высоколегированных сталей, таких как X12MФ-МП и P6M5K5-МП. Аналогичным образом проведена количественная оценка эффективности и расчет экономии от внедрения новой технологии с использованием хромосодержащих брикетов с расчетом факторов, которые получают развитие при выплавке стали 12X18H10T способом ГKP [136, 146]. Результаты расчетов свидетельствуют о значительной экономии по расходам хрома и электроэнергии в отличие от способа выплавки с применением стандартного феррохрома.

Авторами работы [147,148] применительно к развитию направления губчатых тугоплавких легирующих материалов выполнен термодинамический анализ реакций восстановления оксидов вольфрама углеродом в системе W-O-C с построением диаграммы равновесия. Из диаграммы следует, что все превращения в системе протекают через образование следующих фаз: WO_3 , WO_2 , WC, W [149, 150].

В целом, как свидетельствует анализ диаграммы состояния равновесия процесса, протекание реакций в системе W - O - C носит более сложный характер, что подтверждает наличие большого количе-

ства областей существования фаз и фигуративных точек по сравнению с аналогичным восстановлением в системе Mo-O-C [151].

С учетом результатов исследований системы W-O-C разработана двухстадийная технология получения металлизированного вольфрамсодержащего концентрата [130, 152]. Во избежание потерь вольфрама первая стадия восстановления брикетированного концентрата осуществляется при относительно низких температурах (973...1223 K) в течение 4...9 ч. Для достижения требуемой степени восстановления вторую стадию необходимо проводить при тепловой обработке брикетов в интервале температур 273...1723 K в течение 2...6 ч с последующим охлаждением в среде защитного газа до 273...303 K. В состав шихты, кроме углеродистого восстановителя, для регулирования содержания ведущего элемента в целевом продукте вводят измельченные добавки железа в количестве 4,51...25,71 % от массы шихты. Обычно плотность такой брикетированной шихты колеблется в пределах 2,9...3,5 г/см³, а плотность металлизированных вольфрамсодержащих брикетов – 3,20...3,67 г/см³. Это позволяет легировать расплав стали на границе раздела "шлак - металл". Такой способ легирования обеспечивает снижение утрат легирующих элементов. Применение металлизированного концентрата для легирования вольфрамом стали P6M5K5 в дуговой печи ДСП-18 обеспечивает повышение усвоения вольфрама на 4...7 % за счет сокращения времени его растворения в расплаве стали на 25...40 мин. Уменьшение длительности плавки позволяет снизить также угар и других элементов в расплаве стали (молибдена, хрома и ванадия) на 4...10 % [148, 150, 153].

Исследованы способы повышения качества металлизированного вольфрамового концентрата: вакуумно-термическая обработка брикетов в изотермическом режиме при 1373±10 K и остаточном давлении 2,66...10,64 Па и рафинирующая плавка в низкотемпературной плазмообразующей смеси [154]. Последний способ повышения качества легирующего материала более эффективный, так как обеспечивает более низкое остаточное содержание вредных примесей в целевом продукте. Так, массовая доля мышьяка уменьшилась в 5...10 раз, сурьмы, олова, свинца, цинка, висмута – в 10...12, 10...14, 5...6, 22...33, 10...15 раз соответственно. Существенно снижается концентрация неметаллических примесей: серы – с 0,21 до 0,017, фосфора – с 0,02 до 0,014 %. Плотность нового шлавного вольфрама 14,7...16,3 г/см³ [154].

В тактическом плане целесообразно использование имеющихся резервов в действующих производствах. К числу таковых в металлургии тугоплавких легирующих материалов следует отнести достаточно надежные и эффективные технологии получения металлизированных паспортных материалов и сплавов для легирования и раскисления стали на основе техногенных (SiR) [155, 156].

Основные объемы образующихся металлооксидных техногенных отходов на переделах при обработке металла давлением и подготовке товарной продукции, как правило, загрязнены вредными примесями (маслами, эмульсией). Объемы "загрязненных" металлооксидных техногенных отходов составляют 60...70 % от всего объема образующихся металлооксидных техногенных отходов. Для их переработки наиболее приемлемы способы рафинировочной плавки. Соотношение окалины и стружки в составе шихты для получения сплава типа SiR, оптимальное с точки зрения технико-экономической целесообразности, в промышленном варианте установлено равным 1,0... (0,66...1,0) [157]. При переработке этих видов отходов утилизируются такие дорогостоящие элементы как молибден, вольфрам, кобальт, ванадий и хром. Плавка низкоуглеродистого сплава с повышенным содержанием кремния проходит через стадию образования силицидов железа Fe_2Si_3 , Fe_2Si и силицида вольфрама WSi_2 . Локально проявляются силициды молибдена, ванадия и хрома. Выявлено, что рафинирующая плавка получения сплава SiR с относительно низким содержанием кремния сопровождается образованием твердых растворов W, Mo, Cr, V и Co в α -Fe. Повышение содержания углерода в сплаве способствует образованию карбосилицида железа Fe_3Si_2C [158]. Общій коэффициент усвоения хрома по усовершенствованной технологии в стали Р6М5К5-МП возрос от 0,777 до 0,847, вольфрама - от 0,822 до 0,847. Более отчетливая картина повышения степени усвоения элементов наблюдалась в сталях Р6М5К5-МП и Р12М3К8Ф2-МП. Использование сплава марки SiR1 на стали Р6М5К5-МП позволило повысить коэффициенты усвоения хрома от 0,725 до 0,866, молибдена от 0,664 до 0,888, вольфрама от 0,760 до 0,895, ванадия от 0,754 до 0,824, кобальта от 0,813 до 0,856. Коэффициенты усвоения ведущих легирующих элементов в сталях Р12М3К8Ф2-МП с применением сплава находятся примерно на уровне соответствующих коэффициентов в стали Р6М5К5-МП. Установлена высокая технико-экономическая эффективность использования сплава в производстве порошка быстрорежущей стали бесшлочно-

вым способом. Так, в промышленных условиях при выплавке стали Р6М5К5-МП в результате присадки 45...70 кг/т сплава массовой расход хрома снизился на 2...3 %, молибдена - на 3...4 %, вольфрама - на 30...36 % и ванадия - на 7...8 %. Качество выплавляемой порошковой стали по всем видам испытаний удовлетворяет требованиям стандартов [26, 156-158].

Использование шлака атомотермического производства лигатур (ТУ 48-0514-34-87) в составе рафинирующей смеси при получении сплава SiR позволяет значительно сократить расход стандартного флюса АН-295. На практике сумма оксидов тугоплавких металлов и неотделившегося металла составляет более 15 %. Основой шлака является сложный оксид $CaAl_4O_7$. При выплавке ванадийсодержащих лигатур в шлаке выделяется конденсированная фаза AlV_2O_6 , а хром представлен фазами CrO_2 и Cr_2O_3 . Кроме оксидов тугоплавких элементов в шлаке присутствуют металловключения интерметаллидного типа Al_7Mo_2W и $Mo(Si,Al)_3$. Наилучшие результаты выхода годного 95,5...97,4 % получены при содержании кремния в сплаве от 3,6 до 10,5 %. При вводе данного шлака в состав шихты в количестве 3,0...17,0 % ее массы повышается концентрация тугоплавких легирующих элементов в сплаве на 1,26...7,14 кг/т в результате их восстановления и дополнительного извлечения из оксидов и металлических включений из вводимого компонента рафинирующей смеси. При использовании шлакообразующей смеси нового состава в производстве сплава типа SiR (14-146-87-90) отмечено некоторое повышение степени его десульфурации. За счет резкого снижения некроплавов окалины, металлического порочка и шлаковых включений в сплаве и повышения полноты разделения металлической и шлаковой составляющих плавки удалось повысить выход годного с 65...80 до 94...99 %. [159, 160].

В случае использования в качестве исходного сырья окалины, стружки, металлообрези, циклонной пыли и других видов техногенных отходов, не загрязненных сопутствующими вредными примесями серы, фосфора, масла с экономической точки зрения более предпочтительным является направление получения металлизированных материалов. В действующих производствах эти методы предварительной переработки отходов ограничены наличием незагрязненных отходов [161, с. 3-7; 162, с. 410-424]. Наилучшие условия для использования технологий металлизации отходов имеются в специализиро-

ванных цехах, например, в порошковом производстве быстрорежущих сталей. [158, 163].

В работе [164] из нескольких возможных вариантов реализации технологии совместной металлизации металлооксидных техногенных отходов и концентратов молибдена и вольфрама [165] (в шахтных печах, индукционного нагрева брикетированной шихты [128] и других печных агрегатах), предпочтение отдано способу тепловой обработки брикетов в капсуле, помещенной в нагревательную печь.

Разработаны основные технологические температура нагрева капсулы не превышает 1523 К при скорости нагрева 8-12 К/мин. Конечный продукт имеет степень восстановления около 96 % [155]. Наиболее предпочтительные показатели качества металлизированной губки в промышленных условиях получены при использовании в составе шихты окислы быстрорежущей стали и циклонной пыли углеграфитного производства с соотношением O/C=1,1...1,3 и крупностью каждого компонента 0,63 и 0,45 мм соответственно. Регулирование содержания ведущих элементов в металлизированных паспортных брикетах осуществляется добавками в состав окислительной шихты оксидных концентратов молибдена и вольфрама [166] в массовом соотношении 1:2,9...1:33,3. Продукт восстановления характеризовался слабоспеченной структурой с кажущейся плотностью 3,2...3,8 г/см³. Введение в шихту мелкодисперсных металлодобавок (стружки, циклонной пыли силового шлифования, некондиционного по химическому и гранулометрическому составу порошка и др.) в количестве 8,6...38,5 % мас. близких по химическому составу к выплавляемым маркам сталей повышает плотность до 4,8...5,3 г/см³, что обеспечивает возможность увеличить расход металлизированных паспортных брикетов от 175 до 320 кг на тонну стали. Использование металлических добавок в оптимальном соотношении с другими компонентами шихты увеличивает эффективный коэффициент теплопроводности и коэффициент использования реакционного пространства теплового агрегата. Полученные результаты позволяют существенно увеличить скорость металлизации шихты и тем самым сократить время ее восстановления с 4,3 до 3,7 ч. Достигнутая степень восстановления ведущих элементов составляет 96...97 %. При этом повышение степени восстановления легирующего материала способствует созданию однородных по сечению капсулы условий для протекания восстановительных реакций и полного восстановления окисленной поверхности извлеченных металлических отходов [155, 167].

Показало высокую эффективность использование математического моделирования с целью оптимизации технико-экономических показателей получения и применения ресурсосберегающих материалов на основе металлооксидных техногенных отходов [160, 164, 167, 168] и рудных концентратов [131]. В качестве методов моделирования наиболее предпочтительными являются разработка двойных систем взаимосвязанных параметров [169, 170] и построение комплексной функциональной зависимости одного фактора от нескольких переменных [127].

Общей технической закономерностью предложенных решений является то, что в процессе восстановления и рафинировочной плавки в среде с избыточным раскислителем образуются фазы, не обладающие заметной летучестью, а это, в свою очередь, обеспечивает снижение потерь легирующих элементов при получении новых легирующих и раскисляющих материалов и при легировании распада стали. Технологическая возможность осуществления процессов получения и использования тугоплавких легирующих элементов в среде с повышенным окислительным потенциалом обеспечивает значительное снижение утрат дорогостоящих металлов, тем самым обосновывая экономическую целесообразность развития этих направлений. В связи с этим актуальным является развитие ресурсосбережения и повышения степени использования и утилизации тугоплавких легирующих элементов из рудных концентратов и металлооксидных техногенных отходов, вместе с разработкой легирующих материалов с качественно новыми наперед заданными технологическими свойствами, которые соответствуют современным требованиям сталеплавильного производства.

2 МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ ВОССТАНОВЛЕНИЯ МЕТАЛЛОКСИДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ТУГОПЛАВКИХ ЭЛЕМЕНТОВ

2.1 Определение свободной энергии Гиббса в расчетах термодинамики окислительно-восстановительных реакций

Каждый из процессов стремится к состоянию равновесия, количественное описание которого в стандартных условиях можно провести с использованием известных соотношений термодинамических функций: разности энергии Гиббса (ΔG°_{298}), энтропии (ΔH°_{298}) и энтальпии (S°_{298}), а также связанной с ними константы равновесия (K) [72, с. 77; 76, с. 16; 171, с. 244; 172, с. 115; 173; 174, с. 93].

С целью повышения точности расчетов в настоящей работе расширен диапазон исследованных температур, увеличено количество рассчитываемых реакций и соединений, принимающих в них участие; применены методика и справочные данные, учитывающие влияние изменения теплоемкости реагентов и продуктов реакций с изменением температуры; учтено прохождение полиморфных превращений участвующих в реакции веществ [175, с. 59; 176, с. 84; 177, с. 9; 178, с. 29, 33; 179, с. 9-83; 180, с. 22, 32-33].

Стандартные изменения термодинамических функций связаны между собой и константой равновесия K_T соотношениями:

$$-RT \ln K_T = \Delta G^{\circ}_T \quad (2.1)$$

$$\Delta G^{\circ}_T = \Delta H^{\circ}_T - T \Delta S^{\circ}_T \quad (2.2)$$

$$R \ln K_T = \frac{\Delta H^{\circ}_T}{T} + \Delta S^{\circ}_T \quad (2.3)$$

Один из представленных в справочниках вариантов выражения зависимости теплоемкости от температуры в большинстве случаев имеет вид:

$$C_p = a_0 + a_1 T + a_2 T^{-2} \quad (2.4)$$

или

$$C_p = a_0 + a_1 T + a_2 T^2 \quad (2.5)$$

Изменение теплоемкости в результате реакции определяется разностью:

$$\Delta C_p = \Delta a_0 + \Delta a_1 T + \Delta a_2 T^2 + \Delta a_3 T^{-2} \quad (2.6)$$

Где $\Delta a_0, \Delta a_1, \Delta a_2, \Delta a_3$ представляют собой алгебраические суммы коэффициентов при одинаковой степени T в выражениях $C_p = f(T)$ компонентов реакции.

Подстановка в уравнение (2.7) выражения C_p дает возможность после интегрирования получить зависимости:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p = C_p; \quad \left(\frac{\partial \Delta H}{\partial T}\right)_p = \Delta C_p; \quad (2.7)$$

$$H_T^{\circ} = H_{T_1}^{\circ} + a_0(T - T_1) + \frac{1}{2} a_1(T^2 - T_1^2) + \frac{1}{3} a_2(T^3 - T_1^3) - a_3(T^{-1} - T_1^{-1}) \quad (2.8)$$

$$\Delta H_T^{\circ} = \Delta H_{T_1}^{\circ} + \Delta a_0(T - T_1) + \frac{1}{2} \Delta a_1(T^2 - T_1^2) + \frac{1}{3} \Delta a_2(T^3 - T_1^3) - \Delta a_3(T^{-1} - T_1^{-1}) \quad (2.9)$$

Подобным же путем могут быть получены выражения для температурной зависимости энтропии или изменения ее в результате реакции. После подстановки выражения $C_p = f(T)$ и $\Delta C_p = f(T)$ в уравнение (2.7) и интегрирования имеем:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p = \frac{C_p}{T}; \quad \left(\frac{\partial \Delta S}{\partial T}\right)_p = \frac{\Delta C_p}{T} \quad (2.10)$$

$$S_T^{\circ} = S_{T_1}^{\circ} + a_0 \ln \frac{T}{T_1} + a_1(T - T_1) + \frac{1}{2} a_2(T^2 - T_1^2) + \frac{1}{2} a_3(T^{-2} - T_1^{-2}) \quad (2.11)$$

$$\Delta S_T^{\circ} = \Delta S_{T_1}^{\circ} + \Delta a_0 \ln \frac{T}{T_1} + \Delta a_1(T - T_1) + \frac{1}{2} \Delta a_2(T^2 - T_1^2) + \frac{1}{2} \Delta a_3(T^{-2} - T_1^{-2}) \quad (2.12)$$

Исходя из этого, температурную зависимость ΔG°_T можно представить уравнением:

$$\Delta G^{\circ}_T = \Delta H_{T_1}^{\circ} - T \Delta S_{T_1}^{\circ} + \int_{T_1}^T \Delta C_p dT - T \int_{T_1}^T \frac{\Delta C_p}{T} dT \quad (2.13)$$

или

$$\Delta G^{\circ}_T = H_{T_1}^{\circ} - T \Delta S_{T_1}^{\circ} - \int_{T_1}^T dT \int \frac{\Delta C_p}{T} dT \quad (2.14)$$

Следует учитывать, что каждое из уравнений для теплоемкости относится к определенному фазовому состоянию данного вещества. Поэтому описанные уравнения могут применяться без дополнительных усложнений только для таких реакций, в которых ни один из компонентов в рассматриваемом температурном интервале не претерпевает изменения агрегатного состояния или полиморфных превращений. В противном случае учитывалась тепловой эффект и из-

менение энтропии фазового перехода, а также возможное изменение температурного хода теплоемкости в точке фазового перехода.

В справочных таблицах и в оригинальных работах результаты определения высокотемпературных составляющих энтальпии и энтропии приводятся также в форме интерполяционных уравнений для C_p , $H_T^0 - H_{298}^0$ и $S_T^0 - S_{298}^0$ и таблиц значений высокотемпературных составляющих энтальпии $H_T^0 - H_{298}^0$ и энтропии $S_T^0 - S_{298}^0$, рассчитанных по этим уравнениям для разных температур. На практике обычно, объединяя в каждом из уравнений (2.8), (2.9) и (2.11), (2.12) все члены, содержащие T_1 в одну постоянную (соответственно d или e), приводят уравнения к более простому виду. Для $T_1 = 298,15$ К они запишутся так:

$$H_T^0 - H_{298}^0 = a_0 T + \frac{1}{2} a_1 T^2 + \frac{1}{3} a_2 T^3 - a_3 T^{-1} + d \quad (2.15)$$

$$S_T^0 - S_{298}^0 = a_4 \ln T + a_5 T + \frac{1}{2} a_6 T^2 + \frac{1}{2} a_7 T^{-1} + e \quad (2.16)$$

Для многих веществ функции (2.15) и (2.16) известны и заимствовались из соответствующих таблиц справочных данных [175, с. 315]. В таких случаях расчет температурных изменений ΔH_T^0 , ΔS_T^0 и ΔG_T^0 рассматриваемой реакции проводили по формулам:

$$\Delta H_T^0 = \Delta H_{298}^0 + \sum [n_i (H_T^0 - H_{298}^0)] \quad (2.17)$$

$$\Delta S_T^0 = \Delta S_{298}^0 + \sum [n_i (S_T^0 - S_{298}^0)] \quad (2.18)$$

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_{298}^0 - T \Delta S_{298}^0 + \sum [n_i (H_T^0 - H_{298}^0)] - T \sum [n_i (S_T^0 - S_{298}^0)] \quad (2.19)$$

2.2 Построение диаграмм состояния термодинамического равновесия в системах Me-O-C

Зная ΔH_T^0 , ΔS_T^0 и ΔG_T^0 исходя из формул (2.1-2.3) рассчитывается константа равновесия:

$$\ln K_T = -\frac{\Delta G_T^0}{RT} \quad (2.20)$$

или

$$\ln K_T = -\frac{\Delta H_T^0}{RT} + \frac{\Delta S_T^0}{R} \quad (2.21)$$

По численным значениям констант при различных температурах (2.22) рассчитываются парциальные давления газообразных фаз, по

которым судят о выходе продуктов реакции и возможности смещения равновесия исследуемых процессов действием фактора давления [176, с.58, 80].

$$K_T = \frac{P_{O_1}^c \cdot P_{O_2}^c \cdot \dots \cdot P_{O_n}^c}{P_{C_1}^a \cdot P_{C_2}^b \cdot \dots \cdot P_{C_m}^e} \quad (2.22)$$

где $P_{O_1}^c \cdot P_{O_2}^c \cdot \dots \cdot P_{O_n}^c$ - произведение парциальных давлений газообразных продуктов реакции;

a, b, ..., e - количество молей газообразных продуктов реакции соответственно.

$P_{C_1}^a \cdot P_{C_2}^b \cdot \dots \cdot P_{C_m}^e$ - произведение парциальных давлений газообразных исходных реагентов реакции;

d, f, ..., g - количество молей газообразных исходных реагентов реакции соответственно.

На основании предполагаемых реакций приведен расчет диаграмм равновесия, которые дают удовлетворительное представление об областях существования исследуемых фаз в зависимости от температуры, парциальных давлений CO и CO₂, а следовательно, и об оптимальных условиях процесса с целью получения металлизированного продукта с высоким содержанием целевых соединений.

2.3 Методика исследований гетерогенного восстановительного процесса в системах, содержащих тугоплавкие легирующие элементы

Сквозное повышение степени использования легирующих элементов предполагает изучение физико-химических закономерностей процессов протекающих:

- в гетерогенной системе "газ-конденсированная фаза" окислительно-восстановительных реакций;

- в системе жидкофазных реакций окисления-восстановления элементов в расплаве металла при избыточном восстановительном потенциале;

- в системе жидкофазных реакций при получении металлизированных легирующих материалов и сплавов для легирования и раскисления при введении в расплав стали.

В основе методов термической и химико-термической обработки металлов и сплавов лежат различные процессы фазовых превращений и химические реакции, которые проходят при изменении температуры и воздействии окружающей среды. Общим в подобных превращениях является то, что их протекание связано с разрывом старых связей между атомами, возникновением новых связей и с изменениями взаимного расположения атомов, т.е. они, представляют собой атомно-молекулярные процессы, направление и полнота протекания которых определяется законами химической термодинамики [171, с. 18; 172, с. 9-32]. Особый научный интерес представляют результаты термодинамического анализа в системе Mo-O-C-H как исходной в развитии выбранного направления.

Ввиду большого интервала температур термодинамического и кинетического начал взаимодействия оксидов молибдена, вольфрама с углеродом [71, с. 142] практическую ценность для разработки технологических параметров металлизации этих элементов из рудных концентратов представляют кинетические закономерности с контролируемой атмосферой.

Методы изучения кинетики реакций восстановления достаточно разнообразны, однако широкое распространение получили далеко не все. На протяжении последних десятилетий в развитии кинетики восстановительных процессов прослеживается тенденция к использованию физических и физико-химических методов исследования. В этой связи для исследования реакций, сопровождающихся заметной убылью массы, особой популярностью среди исследователей пользуется термогравиметрический метод с непрерывной регистрацией температуры, массы образца и контролем атмосферы реакционного пространства. Достаточно полно принципы существующих методов исследования рассмотрены в работах [95, с. 46; 181, с. 32-52, 56-69]. Представляет несомненный интерес обзорный материал, посвященный возможностям применения современных методов для изучения многообразных явлений, наблюдаемых при взаимодействии оксидов металлов с твердым и газообразными восстановителями таких как ЯМР-, ЭДР-, ИК-спектроскопии. Изучение физико-химических свойств, промежуточных и конечных продуктов реакции проводится спектральным, масс-спектральным и рентгеноструктурными методами анализа [182, с. 7-13].

В настоящее время практически ни одно кинетическое исследование не обходится без применения хроматографических методов,

особенно широкое распространение, получила газо-жидкостная хроматография, обладающая высокой чувствительностью и большой универсальностью [94, с. 159].

Термогравиметрический контроль реакций химических превращений может осуществляться на установках различной конструкции, где регистрация изменения массы образца осуществляется дискретно или, чаще всего, автоматически. Совершенствование термогравиметрии осуществлялось с целью повышения точности, надежности и воспроизводства показаний. Основным узлом, претерпевшим значительные усовершенствования, является массоконтролирующее устройство [94, с. 160; 183; 184].

З.И. Некрасов с сотрудниками применяли индуктивный датчик типа ИМП-2 с непрерывной регистрацией изменения массы и газообразных продуктов реакции. Конструкция взвешивающего устройства позволяет использовать пробу массой от 100 мг до 100 г [185, 186].

В практике гравиметрического метода контроля массы конденсированной фазы широкое распространение получили установки с электронно-механическими датчиками, которые впервые разработаны в Институте металлургии им. А.А. Байкова. В зависимости от поставленной задачи исследований, аппаратные оформления установок могут быть различны: тензометрические [185], индукционные и другие. Более современным вариантом метода гравиметрии является синхронный термический анализ (СТА), обеспечивающий одновременную регистрацию температуры, массы, скорости ее изменения, разности температур образца и эталона, данные газового анализа с анализом получаемых результатов на персональном компьютере [183, 187, с. 85].

Результатом совершенствования термогравиметрии является метод квазиизометрического (или ступенчатого изометрического) анализа (СИА) [188, с. 231], заключающийся в нагреве образца в контролируемой среде, с заданной скоростью при непрерывной регистрации ее массы. Как только скорость изменения массы dm/dt , становится (по абсолютной величине) больше некоторой заданной пороговой величины, нагрев образца прекращается и последний выдерживается в изотермических условиях до тех пор, пока реакция или ее стадия не закончится, и производная опять не станет меньше порогового значения.

Метод СИА имеет ряд преимуществ перед обычным термическим анализом: реакция или стадия протекает в условиях, близких к

изотермическом, что позволяет получить скорректированные кинетические кривые; реакция протекает в нескольких изотермических сегментах (шагах), что позволяет в одном опыте (оценить кажущуюся энергию активации процесса; каждая стадия реакции может быть отделена от других (устранение интерференционного эффекта); нагрев образца фактически контролируется самим образцом, следовательно, процесс протекает в условиях, близких к равновесным; данные обо всех стадиях процесса могут быть получены в одном опыте.

Недостатком метода СИА является проблема отсеивания случайных данных (колебаний), ведущих к скачкам производной dm/dt . Повышение порогового значения (dm/dt) автоматически ухудшает чувствительность метода.

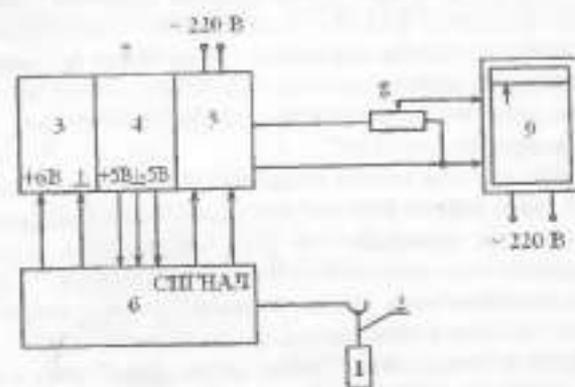
П.Н. Остриком и Н.Ф. Колесником разработана установка проточного типа, в значительной мере устраняющая приведенные недостатки. Установка позволяет автоматически регистрировать изменение массы образца, объемный расход газа, подаваемого в систему, а также осуществлять быстрый отбор проб газа для хроматографического анализа. Массоизмерительное устройство смонтировано на базе механоэлектрического датчика типа Э-2Д1 [189].

В настоящей работе на первом этапе исследований кинетики металлизации молибдена из его рудных концентратов использовали термогравиметрическую установку проточного типа с некоторыми усовершенствованиями, устройство и принцип действия которой подробно описаны в работе [189].

Датчик типа Э-2Д1 предназначен для преобразования угловых перемещений в пределах от 0 до 30 % в электрический сигнал, однако незначительная конструктивная доработка гальванометра Г-8 позволяет непрерывно регистрировать изменение массы образца на диаграммной ленте вторичного прибора с достаточно высокой точностью. Датчик преобразует изменение массы образца в сигнал постоянного тока для записи на вторичном приборе. Величина выходного сигнала может регулироваться при помощи переменного сопротивления в зависимости от ожидаемого изменения массы образца и масштаба градуировки.

При исследовании кинетики восстановления оксидных техногенных отходов впервые использовали более совершенный вариант термогравиметрической установки.

Электрическая блок-схема гравиметрической части, и газовая схема установки представлены на рис.2.1.



1 – образец; 2 – подвесная система; 3 – ячейка питания канала механотрона; 4 – ячейка питания анодов механотрона; 5 – ячейка согласования; 6 – механотрон 6МХ8Б; 7 – электронный блок; 8 – регулировочное сопротивление МКЛ-49; 9 – потенциометр КСП-4

Рисунок 2.1 - Электрическая схема гравиметрической части экспериментальной установки

Отличительной особенностью установки является ее гравиметрическая часть, впервые в настоящей работе построенная на основе механоэлектрического преобразователя типа 6МХ8Б, т.е. сверхминиатюрного двойного диодного механотрона с общим катодом косвенного накала с подвижными анодами в металлостеклянном оформлении с гибкими выводами, предназначенного в основном для прецизионного измерения линейных перемещений в диапазоне ± 100 мкм.

Механоэлектрический преобразователь линейно преобразует изменение массы образца (1) (рис.2.1) в сигнал постоянного тока, который подается на электронный блок (7). Электронный блок представляет собой конструктивно-заключенный элемент, состоящий из:

- ячейки питания накала механотрона (3);
- ячейки питания анодов механотрона (4);
- ячейки согласования (5).

Ячейка питания накала механотрона включает в себя специальный трансформатор 220/10 В, выпрямитель, конденсаторы фильтра сглаживания пульсаций питающего напряжения и компенсационный стабилизатор на микросхеме КР 142 ЕН5В. Входным напряжением ячейки является высокостабильное, защищенное по току и температуре напряжение ($6,1 \pm 0,05$) В.

Ячейка питания анодов механотрона состоит из трансформатора ТПП 205, двух выпрямителей с конденсаторами сглаживания пульсаций питающего напряжения и двух соединенных последовательно компенсационных стабилизаторов на микросхемах КР 142 ЕН5В. Выходными напряжениями ячейки являются два высокостабильных, защищенных по току и температуре напряжения ($5 \pm 0,05$) В.

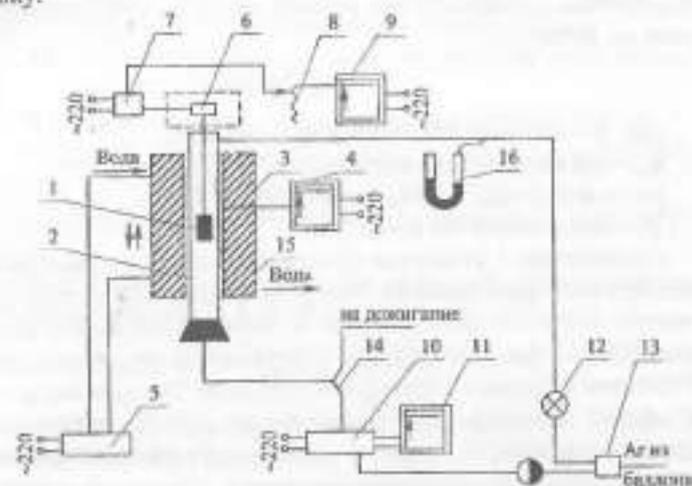
В ячейку согласования входит резисторный мост с компенсационным резистором СП5-14 на термостабильных резисторах типа ОМП, конденсатора фильтра с выходным делителем. Ячейка согласования включает в себя также элементы включения питания блока.

Сигнал с электронного блока подается на автоматический потенциометр КСП-4 (9) и непрерывно регистрируется на диаграммной ленте. С помощью регулировочных сопротивлений (8) типа МКЛ-49 можно регулировать величину выходного сигнала, в зависимости от масштаба градуировки и ожидаемого изменения массы образца. При общей массе подвесной системы до 20,0 г суммарная погрешность измерений на всем диапазоне измеряемых масс не более 0,1 %.

Следует отметить, что размеры механотрона 6МХ8Б (диаметр 35 и высота 80 мм) и конструктивные особенности экспериментальной установки позволяют герметизировать систему и исключить влияние температуры на работу механотронного датчика. Реакционная кварцевая труба (2) (рис.2.2) обогривается печью сопротивления (15) с двумя последовательно включенными карбидокремниевыми нагревателями. Контроль и регулировка температуры в реакторе термogravиметрических исследований осуществляется с помощью термопары ПР-30/6 (3), потенциометра КСП-2-003 (4) и блока управления печи (5). В установке предусмотрена система продувки реакционного объема нейтральным или защитным газом. В качестве нейтрального газа применяется аргон, поставляемый по ГОСТ 10157-79.

С помощью газового редуктора (13), крана тонкой регулировки (12); системы тройников (14) и U-образного манометра (16) регулируется входное давление газового потока, подаваемого в реактор термogravиметрических исследований. Регулятор входного давления одно-

временно является и регулятором расхода газа, проходящего через установку.



1 – образец; 2 – реакционная труба; 3 – термопара; 4 – потенциометр КСП-2-003; 5 – блок управления печью; 6 – механотрон 6МХ8Б; 7 – электронный блок; 8 – регулировочные сопротивления МКЛ-49; 9 – потенциометр КСП-4; 10 – хроматограф ЛХМ-80; 11 – потенциометр КСП-4; 12 – регулировочные краны; 13 – газовый редуктор; 14 – тройник; 15 – печь сопротивления; 16 – манометр.

Рисунок 2.2 - Газовая схема термogravиметрической установки.

Для определения состава газовой фазы (H_2 , O_2 , CO , CO_2 , CH_4 , C_2H_2) процесса восстановления оксидов металла, использовали газовый хроматограф ЛХМ-80 (модель 2) с детектором по теплопроводности, который откалиброван по стандартным поверочным смесям. Диапазон измеряемых концентраций колеблется в пределах от 0,01 до 100 % объемных.

Отбор проб производится газовым дозатором непосредственно из потока анализируемого газа. Объем дозы с дозатором – $0,900 \text{ см}^3$. При необходимости из потока на выходе могут отбираться пробы и специальные пробоборники для последующего хроматографического анализа. При расходе газа носителя $80 \text{ см}^3/\text{мин}$. время отбора про-

бы не превышает 5 секунд, что не может повлечь за собой заметного снижения давления в реакторе. После хроматографирования по градуировочным коэффициентам рассчитываются концентрации компонентов по формуле:

$$C = K_k \frac{H_{об}}{V} 100, \quad (2.23)$$

где C – искомая концентрация, % объема;
 K_k – градуировочный коэффициент, см³/см;
 $H_{об}$ – высота или площадь пика, см (см²);
 V – объем вводимой пробы, см³.

Совмещение в установке гравиметрического и хроматографического методов непрерывного контроля реагирующих фаз дает возможность получить интегральную и дифференциальную характеристики процесса для установления кинетических закономерностей восстановления оксидных соединений металлов. На основании полученных данных можно составить систему уравнений материального баланса и расшифровать кинетику процесса с учетом потери массы за счет восстановления и удаления углерода.

Предложенная методика расшифровки частных звеньев сложного гетерогенного процесса не может быть применима для системы Mo-O-C-H, так как она не учитывает потери массы образца в виде возгонов кислородных соединений молибдена. Температура сублимации высших оксидных соединений тугоплавких металлов, таких как молибден и вольфрам, очень низкая (1073...1373) К и (1273...1473) К соответственно, поэтому в процессе термообработки образца имеются значительные потери металлов в виде возгонов. Следовательно, общая потеря массы образца состоит из потерь за счет восстановления, расхода углерода и улета оксидных соединений молибдена. В расчетах последний фактор требует учета, так как доля возгонов достигает значительных величин [190].

Для исследования химической кинетики подбираются или разрабатываются те методы и аппаратное оснащение, которые наиболее полно фиксируют изменения в ходе реакций и дают количественную оценку превращений [191 - 197].

В процессе восстановления скорость изменения массы образца ($V_{об}$), которая связана с переходом некоторых элементов в образец или выделением их из образца, можно рассчитывать по формуле:

$$V_{об} = \frac{Q}{100 \cdot U_i} (K \cdot \sum M_i \cdot \%i_{исх} - \sum M_i \cdot \%i_{кон}), \text{ мг/мин}, \quad (2.24)$$

где Q – расход газа подаваемого в систему, см³/мин;
 U_i – объем одного моля газа при комнатной температуре,

см³;

M_i – молярная масса i -того компонента газовой фазы;
 $\%i_{исх}, \%i_{кон}$ – процентное содержание i -того компонента соответственно, в исходной и конечной газовой фазе;

K – коэффициент изменения объема газовой фазы по ходу процесса.

Последний можно определить как отношение объема отходящего газа к объему исходного газа или из соотношений:

$$K = \frac{\%X_{исх}}{\%X_{кон}} \text{ или } K = \frac{\sum E_{исх}}{\sum E_{кон}}. \quad (2.25)$$

Здесь $\%X_{исх}$ и $\%X_{кон}$ – процентное содержание инертного газа в исходной и отходящей газовой фазе, а $\sum E_{исх}$ и $\sum E_{кон}$ – число единиц i -того элемента в исходном и отходящем газе, который не поглощается и не выделяется исследуемым образцом. Например: число единиц водорода $\sum E_H$ для сложной газовой среды типа H₂-H₂O-CO₂-CH₄-N₂ рассчитывается по формуле:

$$E_H = 2 \cdot \%H_2 + 2 \cdot \%H_2O + 4 \cdot \%CH_4. \quad (2.26)$$

Скорость изменения любого компонента газовой фазы определяется из выражения:

$$V_i = \frac{Q \cdot M_i}{100 \cdot U_i} (K \cdot \%i_{исх} - \%i_{кон}), \quad (2.27)$$

Скорость изменения массы элемента (V'_E) связана со скоростью изменения массы концентрата (V) выражением:

$$V'_E = \frac{A_E}{M_i} V_i, \quad (2.28)$$

где A_E – атомная масса элемента.

Тогда суммарная скорость изменения массы любого элемента ($V^{\Sigma E}$) по ходу процесса находится из выражения:

$$\sum V^{\Sigma E} = \frac{Q \cdot \sum A_E}{100 \cdot U_i} (K \sum E_{i_{исх}} - \sum E_{i_{кон}}). \quad (2.29)$$

Следовательно, $V_{об}$ можно вычислить по формуле (2.24) и по выражению:

$$V_{\text{обн}} = \Sigma V_{\text{Э}}^k \quad (2.30)$$

Зная $V_{\text{обн}}$ фактическую скорость изменения массы образца ($V_{\text{ф}}$), определяемую массовизмерительной системой в опыте и скорости изменения массы элементов в газовой фазе, можно определить скорость отложения элементов на стенках реактора ($V_{\text{Э}}^{\text{отл}}$).

Восстановление оксидов молибдена водородом. В этом случае потери массы образца состоят из кислорода и высших оксидных соединений молибдена. Скорость восстановления рассчитывается по составу отходящей газовой фазы по уравнению, которое в этом случае принимает вид:

$$V_{\text{Э}}^{\text{отл}} = \frac{Q \cdot 16}{100 \cdot U_{\text{г}}} \cdot \Sigma E_{\text{э,отл}} + V_{\text{Э}}^{\text{к}} = \frac{Q \cdot 16}{100 \cdot U_{\text{г}}} \cdot \%H_2O - V_{\text{Э}}^{\text{к}} \quad (2.31)$$

В этой формуле $K=1$, $\Sigma E_{\text{э,отл}} \cdot V_{\text{обн}} = V_{\text{Э}}^{\text{к}} \cdot V_{\text{обн}} = V_{\text{обн}}$.

$V_{\text{Э}}^{\text{к}}$ – скорость потерь кислорода за счет восстановления;

$V_{\text{Э}}^{\text{к}}$ – скорость сублимации MoO_3 из образца.

Точность эксперимента определяется равенством:

$$V_{\text{ф}} = V_{\text{Э}}^{\text{к}} + V_{\text{Э}}^{\text{к}} \quad (2.32)$$

Восстановление оксидов молибдена твердым углеродом с вымыванием отходящих газов и возгоном MoO_3 инертным газом. В процессе восстановления оксидов молибдена углеродом газообразными продуктами реакции является CO и CO_2 . При нагреве параллельно восстановительному процессу протекает процесс сублимации высших оксидных соединений молибдена. Общая скорость потерь массы образца ($V_{\text{обн}}$) в любой момент равна сумме скоростей образования CO (V_{CO}), CO_2 (V_{CO_2}) и сублимации MoO_3 (V_{MoO_3}). Скорость восстановления ($V_{\text{Э}}^{\text{к}}$) рассчитывается по формуле, которая для данного случая, когда $\Sigma E_{\text{э,отл}} = 0$, принимает вид:

$$V_{\text{Э}}^{\text{к}} = \frac{Q \cdot 16}{100 \cdot U_{\text{г}}} \cdot K \cdot \Sigma E_{\text{э,отл}} \quad (2.33)$$

где

$$K = \frac{\%X_{\text{отл}}}{\%X_{\text{отл}}} \quad (2.34)$$

Скорость потерь массы образца за счет прореагировавшего углерода $V_{\text{Э}}^{\text{к}}$ рассчитывается по формуле:

$$V_{\text{Э}}^{\text{к}} = \frac{Q \cdot 12}{100 \cdot U_{\text{г}}} \cdot K \cdot \Sigma H_{\text{э,отл}} \quad (2.35)$$

Общая скорость потерь кислорода образцом $V_{\text{Э}}^{\text{к}}$ без учета отложения углерода и возгонов MoO_3 на стенке рассчитывается по факти-

ческому изменению массы образца $V_{\text{ф}}$ и составу отходящей газовой фазы при учете следующих соотношений:

$$\alpha = \frac{V_{\text{Э}}^{\text{к}}}{V_{\text{Э}}^{\text{к}}} = \frac{12 \cdot \Sigma H_{\text{э,отл}}}{16 \cdot \Sigma H_{\text{э,отл}}} = 0,75 \cdot \frac{(\%CO + \%CO_2)}{(\%CO + 2 \cdot \%CO_2)} \quad (2.36)$$

тогда

$$V_{\text{Э}}^{\text{к}} = \frac{V_{\text{ф}}}{\alpha + 1} = \frac{V_{\text{ф}}}{0,75 \left[\frac{(\%CO + \%CO_2)}{(\%CO + 2 \cdot \%CO_2)} \right] + 1} \quad (2.37)$$

Скорость сублимации MoO_3 определяется из выражения:

$$V_{\text{MoO}_3(\text{отл})}^{\text{к}} = V_{\text{ф}} - (V_{\text{Э}}^{\text{к}} + V_{\text{Э}}^{\text{к}}) \quad (2.38)$$

Совместное восстановление оксидов молибдена водородом и твердым углеродом. Методика расшифровки кинетики в этом случае аналогична изложенной выше. Молибден при температурах твердофазного восстановления водород не поглощает.

Скорость восстановления образца находится из выражения:

$$V_{\text{Э}}^{\text{к}} = V_{\text{Э}}^{\text{CO}} + V_{\text{Э}}^{\text{CO}_2} + V_{\text{Э}}^{\text{H}_2\text{O}} \quad (2.39)$$

где $V_{\text{Э}}^{\text{H}_2\text{O}}$ – скорость восстановления образца водородом. Долю участия водорода в процессе восстановления (ϵ_{H_2}) можно определить по формуле:

$$\epsilon_{\text{H}_2} = \frac{V_{\text{Э}}^{\text{H}_2\text{O}}}{V_{\text{Э}}^{\text{к}}} \quad (2.40)$$

Восстановление оксидных соединений молибдена со сложными газовыми смесями типа конвертированного природного газа. Это наиболее сложный случай из всех рассмотренных, так как при определенных условиях в этой системе может протекать одновременно восстановление ($V_{\text{Э}}^{\text{к}}$) и науглероживание молибдена ($V_{\text{Э}}^{\text{к}}$), отложение углерода на стенках реактора ($V_{\text{Э}}^{\text{к}}$), а также возгонка летучих соединений молибдена (V_{MoO_3}). Поэтому суммарная скорость изменения массы образца равна алгебраической сумме скоростей восстановления, накопления или убыли углерода в образце и на стенке, возгонки высших оксидных соединений молибдена:

$$V_{\text{обн}} = V_{\text{Э}}^{\text{к}} \pm V_{\text{Э}}^{\text{к}} \pm V_{\text{MoO}_3} - V_{\text{Э}}^{\text{к}} \pm V_{\text{Э}}^{\text{к}} \pm V_{\text{MoO}_3} + V_{\text{Э}}^{\text{к}} \quad (2.41)$$

Величина $V_{\text{Э}}^{\text{к}}$ и $V_{\text{Э}}^{\text{к}}$ рассчитывается по формуле ($V_{\text{ф}}$), графическим дифференцированием первичной кинетической кривой изменения массы образца по ходу опыта. Для расчета K используют формулу (2.25) по числу водородных единиц при большем содержании инертного газа формулу (2.30).

Зная V_o^x , V_c^x , V_ϕ вычисляют скорость отложения углерода на стенках реактора $V_c^{от}$, из выражения:

$$V_c^{от} = V_{отв} - V_\phi. \quad (2.42)$$

Рассмотренная методика позволяет произвести расшифровку кинетики газового, прямого и комбинированного восстановления молибденовых концентратов с достаточно высокой точностью.

Особенности восстановления металлооксидных соединений, необладающих заметной скоростью сублимации твердым углеродом с вымыванием отходящих газов инертным газом. Восстановление металлооксидных соединений типа окислы быстрорежущих и других высоколегированных сталей твердым углеродом аналогично случаю «б». Задача расчета потери массы образца облегчается отсутствием необходимостью учета потерь легковогоняемых соединений в газовую фазу. В этом случае газообразными продуктами реакции является CO и CO₂. Общую скорость потерь массы образца ($V_{отв}$) в любой момент можно рассчитывать как сумму образования CO (V_{CO}) и CO₂ (V_{CO_2}). Скорость восстановления (V_o^x) рассчитывается по формуле ($V_o^x = V^{CO} + V^{CO_2} + V^{H_2O}$), которая в данном случае, когда $\Sigma E_{e, иск} = 0$ принимает вид:

$$V_o^x = \frac{Q \cdot 16}{100 \cdot U} \cdot K E_{e, иск}, \quad (2.43)$$

$$K = \frac{\%X_{иск}}{\%X_{кисл}}. \quad (2.44)$$

Скорость потерь массы образца за счет прореагированного углерода V_c^x , рассчитывается по формуле:

$$V_c^x = \frac{Q \cdot 12}{100 \cdot U} \cdot K \cdot \sum H_{e, иск}. \quad (2.45)$$

Общую скорость потерь кислорода образцом V_o^x без учета отложения углерода на стенках реактора можно рассчитать по фактическому изменению массы образца V_ϕ и состава отходящей газовой фазы с учетом следующих соотношений:

$$a = \frac{V_c^x \cdot \sum H_c, иск}{V_o^x \cdot \sum H_o, иск} = \frac{12 \cdot \sum H_c, иск}{16 \cdot \sum H_o, иск} = 0,75 \frac{(\%CO + \%CO_2)}{(\%CO + 2 \cdot \%CO_2)}, \quad (2.46)$$

тогда

$$V_o^x = \frac{V_\phi}{a + 1} = \frac{V_\phi}{0,75 \left[\frac{(\%CO + \%CO_2)}{(\%CO + 2 \cdot \%CO_2)} \right] + 1}. \quad (2.47)$$

2.4 Применение химического, рентгеноструктурного фазового анализа и растровой электронной микроскопии

Рентгеноструктурный фазовый анализ образцов проводили на дифрактометре ДРОН-6 в излучении медного катода с никелевым фильтром, а металлизированной окислы в излучении кобальтового катода с железным фильтром, по методике и рекомендациям, описанных в работах [198, с. 60; 199, с. 20; 200, с. 162; 201, с. 383]. Режим сканирования 40 кВ, 20 мА. Природу фаз определяли при помощи комплекса программ PDWin 2.0, а также сравнением экспериментальных значений межплоскостного расстояния $d_{изк}$ с табличными справочными данными [202, с. 437-561; 203].

Фотографии структуры образцов получены на растровых электронных микроскопах РЭМ-106И и JSM 6360LA с системой рентгеновского микроанализа и исследованы по методике и рекомендациям, описанным в работах [204, с. 213; 205, с. 59; 206, с. 19; 207, с. 565]. Для протравливания подготовленных шлифов использовали реактивы "Марбл" (100 мл HCl, 20 г CuSO₄, 100 мл H₂O) и "Мураками" (10 г NaOH, 10 г K₂[Fe(SN)₆], 100 мл H₂O) при обработке на протяжении 5...8 секунд в каждом растворе. Режим сканирования: ускоряющее напряжение 10...25 кВ, ток электронного зонда 52...96 мкА, рабочее расстояние до исследуемой поверхности зонда 52...96 мкм, рабочее расстояние до вторичных и отраженных электронов позволили исследовать макро- и микроструктуру образцов. Определение состава фаз выполнили безталонным методом расчета фундаментальных параметров: расчетом поправочных коэффициентов отражения электронов зонда, поглощения характеристического рентгеновского излучения и флуоресценции [208, с. 453; 209, с. 669]. Определение химического состава фаз выполнено на участках, отмеченных на фотографиях структуры соответствующими условными обозначениями.

Химический анализ образцов выполнен с использованием квантометра. По всем компонентам получены удовлетворительные результаты соответствующие ГОСТам и ТУ.

3 ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ РАВНОВЕСИЯ РЕАКЦИЙ ВОССТАНОВЛЕНИЯ В СИСТЕМАХ (Mo, W, Cr, Nb)-O-C

3.1 Термодинамический анализ равновесия реакций восстановления оксидов молибдена углеродом

Как показано ранее, сродство углерода к кислороду с повышением температуры увеличивается, что создает условия для эффективного использования углерода, как восстановителя.

Выявлено, что вероятность восстановления углеродом оксидов молибдена до чистого молибдена существенно увеличивается при температурах выше 500 К в случае с MoO_3 , 700 К – Mo_4O_{11} и 1000 К в случае с MoO_2 (рис. 3.1). Кривые на рис.3.1, а-г свидетельствуют о большей стойкости MoO_3 к восстановлению по сравнению с MoO_2 и Mo_4O_{11} .

Моноксид углерода в исследуемой системе является продуктом реакции твердофазного восстановления оксидов молибдена на начальных стадиях процесса. Не исключается газификация углерода свободным кислородом, а также по реакции $\text{C}_{(gr)} + \text{CO}_{2(g)} = 2\text{CO}_{(g)}$ (рис.3.1, реакция 7). Таким образом, появление продукта газификации углерода CO неизбежно приводит к его участию в последующем восстановлении молибдена с его оксидов. Восстановление оксидов молибдена монооксидом углерода сопровождается образованием двуоксида углерода CO_2 . Объемы газообразных фаз до реакции и после остаются неизменными, поэтому равновесия предполагаемых реакций могут быть смещены действиями одного из факторов – изменением температуры. Отмечается повышенная вероятность взаимодействия оксидов MoO_3 и Mo_4O_{11} с CO и восстановления до чистого молибдена (реакции 4,21). Кривая восстановления MoO_2 монооксидом углерода до Mo (реакция 31) имеет меньшую вероятность.

Отмечена высокая вероятность протекания реакций понижения оксидов (реакции 8,10-14, 22,24,25).

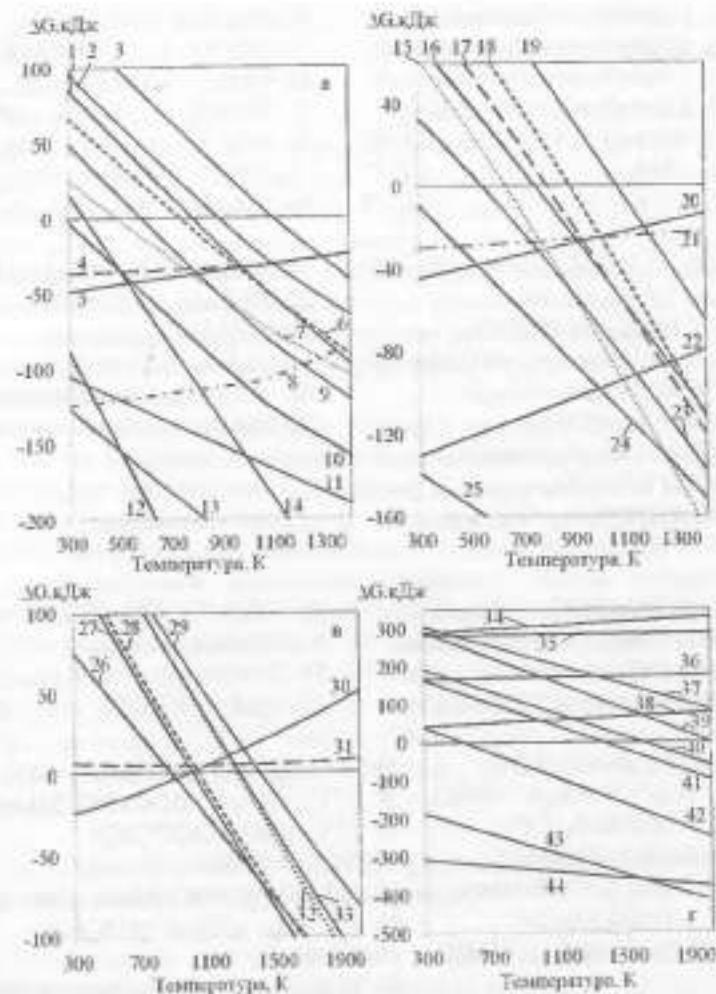


Рисунок 3.1 - Зависимость свободной энергии Гиббса восстановления оксидов молибдена MoO_3 (а), Mo_4O_{11} (б), MoO_2 (в) и молибдата кальция (г) от температуры [210]

- a) 1. $1/3\text{MoO}_3 + \text{C} = 1/3\text{Mo} + \text{CO}$; 8. $\text{MoO}_3 + \text{CO} = \text{MoO}_2 + \text{CO}_2$;
 2. $2/3\text{MoO}_3 + \text{Mo}_2\text{C} = 8/3\text{Mo} + \text{CO}_2$; 9. $2/3\text{MoO}_3 + \text{C} = 2/3\text{Mo} + \text{CO}_2$;
 3. $1/3\text{MoO}_3 + \text{Mo}_2\text{C} = 7/3\text{Mo} + \text{CO}$; 10. $\text{MoO}_3 + \text{C} = \text{MoO}_2 + \text{CO}$;
 4. $1/3\text{MoO}_3 + \text{CO} = 1/3\text{Mo} + \text{CO}_2$; 11. $4\text{MoO}_3 + \text{CO} = \text{Mo}_4\text{O}_{11} + \text{CO}_2$;
 5. $1/4\text{MoO}_3 + \text{CO} = 1/8\text{Mo}_2\text{C} + 7/8\text{CO}_2$; 12. $8\text{MoO}_3 + \text{C} = 2\text{Mo}_4\text{O}_{11} + \text{CO}_2$;
 6. $2/7\text{MoO}_3 + \text{C} = 1/7\text{Mo}_2\text{C} + 6/7\text{CO}$; 13. $2\text{MoO}_3 + \text{C} = 2\text{MoO}_2 + \text{CO}_2$;
 7. $1/2\text{MoO}_3 + \text{C} = 1/4\text{Mo}_2\text{C} + 3/4\text{CO}_2$; 14. $4\text{MoO}_3 + \text{C} = \text{Mo}_4\text{O}_{11} + \text{CO}$;
- b) 15. $2/11\text{Mo}_4\text{O}_{11} + \text{C} = 8/11\text{Mo} + \text{CO}_2$; 21. $11\text{Mo}_4\text{O}_{11} + \text{CO} = 4/11\text{Mo} + \text{CO}_2$;
 16. $1/13\text{Mo}_4\text{O}_{11} + \text{C} = 2/13\text{Mo}_2\text{C} + 11/13\text{CO}$; 22. $1/3\text{Mo}_4\text{O}_{11} + \text{CO} = 4/3\text{MoO}_2 + \text{CO}_2$;
 17. $1/11\text{Mo}_4\text{O}_{11} + \text{C} = 4/11\text{Mo} + \text{CO}$; 23. $2/15\text{Mo}_4\text{O}_{11} + \text{C} = 4/15\text{Mo}_2\text{C} + 11/15\text{CO}_2$;
 18. $2/11\text{Mo}_4\text{O}_{11} + \text{Mo}_2\text{C} = 30/11\text{Mo} + \text{CO}_2$; 24. $1/3\text{Mo}_4\text{O}_{11} + \text{C} = 4/3\text{MoO}_2 + \text{CO}$;
 19. $1/11\text{Mo}_4\text{O}_{11} + \text{Mo}_2\text{C} = 26/11\text{Mo} + \text{CO}$; 25. $2/3\text{Mo}_4\text{O}_{11} + \text{C} = 8/3\text{MoO}_2 + \text{CO}_2$;
 20. $1/15\text{Mo}_4\text{O}_{11} + \text{CO} = 2/15\text{Mo}_2\text{C} + 13/15\text{CO}_2$;
- в) 26. $2/3\text{MoO}_3 + \text{C} = 1/3\text{Mo}_2\text{C} + 2/3\text{CO}_2$; 30. $1/3\text{MoO}_2 + \text{CO} = 1/6\text{Mo}_2\text{C} + 5/6\text{CO}_2$;
 27. $1/2\text{MoO}_3 + \text{C} = 1/2\text{Mo} + \text{CO}_2$; 31. $1/2\text{MoO}_3 + \text{CO} = 1/2\text{Mo} + \text{CO}_2$;
 28. $\text{MoO}_2 + \text{C} = \text{Mo} + \text{CO}$; 32. $2/5\text{MoO}_2 + \text{C} = 1/5\text{Mo}_2\text{C} + 4/5\text{CO}$;
 29. $\text{MoO}_2 + \text{Mo}_2\text{C} = 3\text{Mo} + \text{CO}_2$; 33. $1/2\text{MoO}_2 + \text{Mo}_2\text{C} = 5/2\text{Mo} + \text{CO}$;
- г) 34. $1/4\text{CaMoO}_4 + \text{CO} = 1/4\text{CaO} + 1/8\text{Mo}_2\text{C} + 7/8\text{CO}_2$; 38. $\text{CaMoO}_4 + \text{CO} = \text{CaO} + \text{MoO}_2 + \text{CO}_2$;
 35. $1/3\text{CaMoO}_4 + \text{CO} = 1/3\text{CaO} + 1/3\text{Mo} + \text{CO}_2$; 39. $2/3\text{CaMoO}_4 + \text{C} = 2/3\text{CaO} + 2/3\text{Mo} + \text{CO}_2$;
 36. $\text{CaMoO}_4 = \text{CaO} + \text{MoO}_3$; 40. $2/7\text{CaMoO}_4 + \text{C} = 2/7\text{CaO} + 1/7\text{Mo}_2\text{C} + 6/7\text{CO}$;
 37. $1/2\text{CaMoO}_4 + \text{C} = 1/2\text{CaO} + 1/4\text{Mo}_2\text{C} + 3/4\text{CO}_2$; 41. $\text{CaMoO}_4 + \text{C} = \text{CaO} + \text{MoO}_2 + \text{CO}$;
 42. $1/3\text{CaMoO}_4 + \text{Mo}_2\text{C} = 1/3\text{CaO} + 7/3\text{Mo} + \text{CO}$;
 43. $2\text{CaMoO}_4 + \text{C} = 2\text{CaO} + 2\text{MoO}_2 + \text{CO}_2$;
 44. $5\text{CaMoO}_4 + \text{Mo}_2\text{C} = 5\text{CaO} + 7\text{MoO}_2 + \text{CO}$.

Вероятность протекания реакций восстановления оксидов молибдена углеродом до карбидов при более низких температурах выше, вероятности их восстановления до молибдена металлического. Повышение температуры реакции смещает равновесие в сторону восстановления до молибдена вместо карбида.

Установлено, что вероятность восстановления оксидов молибдена карбидом Mo_2C в исследуемом температурном интервале меньше, чем углеродом (рис. 3.1, а-в).

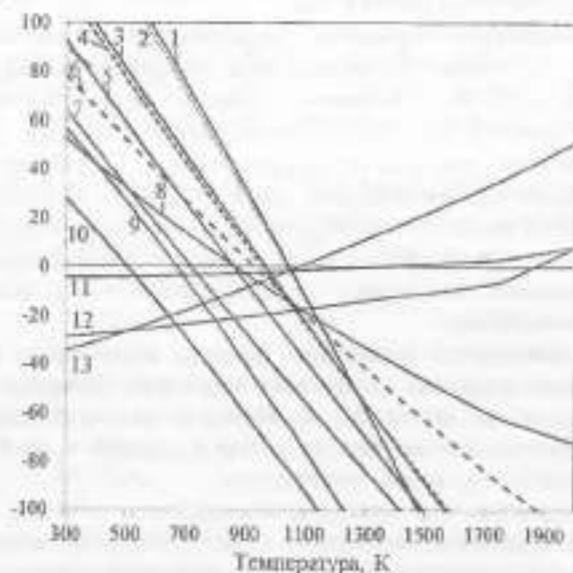
Проведен расчет реакций углеродотермического восстановления CaMoO_4 как основного компонента концентратов марок МДК1 и МДК2 [2, с. 19]. В сравнении со случаем с оксидами молибдена протекание реакций восстановления молибдата кальция монооксидом углерода имеет меньшую вероятность (рис. 3.1, г). Линии данных реакций лежат в положительной части графика. Реакции восстановления CaMoO_4 карбидом молибдена Mo_2C более вероятны, чем углеродом и монооксидом углерода. В остальном прослеживается схожая закономерность со случаем углеродотермического восстановления оксидов молибдена.

Следовательно, существует большая вероятность восстановления высших оксидных соединений молибдена углеродом, монооксидом углерода или карбидами молибдена до низших оксидов Mo_4O_{11} и MoO_2 . Восстановление Mo_4O_{11} и MoO_2 связано с необходимостью дальнейшего повышения температуры.

Подтверждается конкурентоспособность участия монооксида углерода и карбида молибдена Mo_2C в качестве восстановителей наряду с реакциями восстановления свободным углеродом. Поскольку имеют место реакции с образованием CO , а восстановление молибдена из оксидов его карбидами осложнено, то повышение давления и температуры в зоне реакции способствует смещению равновесия в сторону выхода карбидов молибдена и молибдена свободного.

3.2 Термодинамический анализ равновесия реакций восстановления оксидов вольфрама углеродом

Установлено, что на начальных стадиях восстановления вольфрама углеродом из его триоксида наиболее вероятно протекание реакций восстановления WO_3 до WO_2 (рис. 3.2), причем реакции 9, 10 с участием в качестве восстановителя WC с повышенным температурой до 500...850 К термодинамически более вероятны, чем реакции 5, 7 с углеродом в качестве восстановителя. Эта же закономерность прослеживается и в случае восстановления WO_3 и WO_2 карбидом WC до вольфрама свободного (рис. 3.2, реакции 1, 2; рис. 3.3, реакции 1, 2).

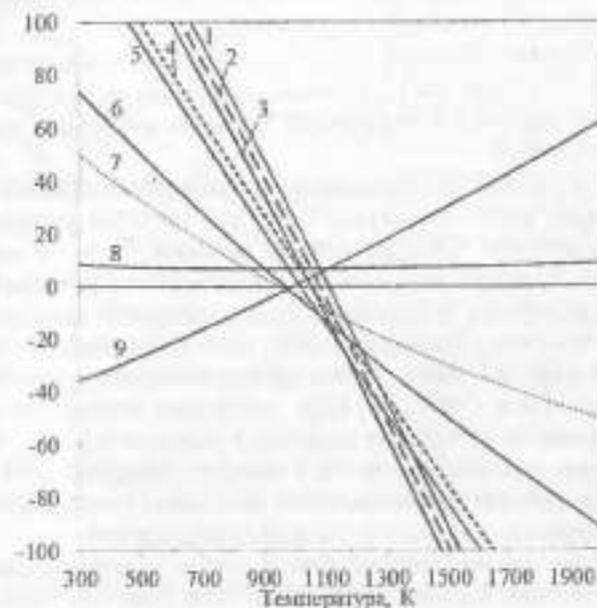
$\Delta G, \text{кДж}$ 

- | | |
|--|--|
| 1. $1/3\text{WO}_3 + \text{WC} = 4/3\text{W} + \text{CO}_2$; | 8. $2/5\text{WO}_3 + \text{C} = 2/5\text{WC} + 3/5\text{CO}_2$; |
| 2. $2/3\text{WO}_3 + \text{WC} = 5/3\text{W} + \text{CO}_2$; | 9. $3\text{WO}_3 + \text{WC} = 4\text{WO}_2 + \text{CO}_2$; |
| 3. $1/3\text{WO}_3 + \text{C} = 1/3\text{W} + \text{CO}_2$; | 10. $4\text{WO}_3 + \text{WC} = 5\text{WO}_2 + \text{CO}_2$; |
| 4. $2/3\text{WO}_3 + \text{C} = 2/3\text{W} + \text{CO}_2$; | 11. $1/3\text{WO}_3 + \text{CO} = 1/3\text{W} + \text{CO}_2$; |
| 5. $\text{WO}_3 + \text{C} = \text{WO}_2 + \text{CO}_2$; | 12. $\text{WO}_3 + \text{CO} = \text{WO}_2 + \text{CO}_2$; |
| 6. $1/4\text{WO}_3 + \text{C} = 1/4\text{WC} + 3/4\text{CO}_2$; | 13. $1/5\text{WO}_3 + \text{CO} = 1/5\text{WC} + 4/5\text{CO}_2$; |
| 7. $2\text{WO}_3 + \text{C} = 2\text{WO}_2 + \text{CO}_2$; | |

Рисунок 3.2 - Зависимость свободной энергии Гиббса восстановления оксида WO_3 от температуры.

С повышением температуры до 850...950 К отрицательные значения свободной энергии Гиббса приобретают реакции восстановления триоксида вольфрама до карбида вольфрама WC (реакции 6,8). Значения свободной энергии Гиббса реакций восстановления триоксида вольфрама до вольфрама свободного принимают отрицательные значения в более высоком температурном интервале, чем в предыду-

щих случаях - 980...1020 К (реакции 1-4). Причем процесс восстановления карбидом вольфрама набирает большую термодинамическую вероятность, чем реакции с использованием углерода в качестве восстановителя при температурах выше 1250 К (рис. 3.2).

 $\Delta G, \text{кДж}$ 

- | | |
|---|---|
| 1. $\text{WO}_2 + \text{WC} = 2\text{W} + \text{CO}_2$; | 6. $1/3\text{WO}_2 + \text{C} = 1/3\text{WC} + 2/3\text{CO}_2$; |
| 2. $1/2\text{WO}_2 + \text{WC} = 3/2\text{W} + \text{CO}_2$; | 7. $1/2\text{WO}_2 + \text{C} = 1/2\text{WC} + 1/2\text{CO}_2$; |
| 3. $\text{CO}_2 + \text{WC} = \text{W} + 2\text{CO}$; | 8. $1/2\text{WO}_2 + \text{CO} = 1/2\text{W} + \text{CO}_2$; |
| 4. $\text{WO}_2 + \text{C} = \text{W} + \text{CO}_2$; | 9. $1/4\text{WO}_2 + \text{CO} = 1/4\text{WC} + 3/4\text{CO}_2$; |
| 5. $1/2\text{WO}_2 + \text{C} = 1/2\text{W} + \text{CO}$; | |

Рисунок 3.3 - Зависимость свободной энергии Гиббса восстановления оксида WO_2 от температуры.

Однако интенсивность снижения ΔG , с повышением температуры у кривых реакций 6,8 меньше, чем у кривых, характеризующих реакции восстановления WC_3 углеродом до вольфрама свободного (реакции 1-4), что свидетельствует о смещении равновесия в сторону

образования W вместо карбида вольфрама WC с повышением температуры выше 1100 К.

Установлено, что в системе W-O-C процесс карбидообразования в исследуемом интервале температур наиболее вероятен на начальных стадиях взаимодействия ингредиентов и представляет практический интерес с точки зрения возможности участия карбида вольфрама в развитии протекания реакций удаления кислорода из системы. Возможность протекания реакций и результаты термодинамических расчетов (рис. 3.2, 3.3) позволяют установить, что реакции 9,10 (рис.3.2) восстановления триоксида вольфрама до диоксида вольфрама наиболее предпочтительны.

Из анализа реакций восстановления триоксида вольфрама монооксидом углерода (рис. 3.2, реакции 11-13) вытекает, что данные реакции эндотермические. Сравнив кривые реакций 11 и 12 можно утверждать, что большую вероятность имеют реакции восстановления триоксида вольфрама до диоксида, чем до вольфрама свободного. Обе кривые в интервале температур 300...2000 К принимают значения свободной энергии Гиббса с относительно небольшим удалением от горизонтальной оси $-25...+10$ кДж. Более ярко экзотермичность проявляется в реакции 13, которая принимает значения ΔG_i от -35 до 50 кДж, пересекая горизонтальную ось в точке со значением 1100 К.

Похожая тенденция наблюдается на начальных стадиях восстановления молибдена из его высших оксидных соединений.

Аналогичная картина наблюдается в случае углеродотермического восстановления диоксида вольфрама WO_2 (рис.3.3). Отличие заключается в повышении температур смещения равновесия в сторону протекания реакций восстановления приблизительно на $50...100$ К.

В отличие от восстановления WO_3 кривая реакции восстановления WO_2 монооксидом углерода до W (рис.3.3, кривых 8) лежит в положительной части графика со значением свободной энергии Гиббса приблизительно 10 кДж, что свидетельствует о меньшей вероятности протекания данной реакции.

Кривая 3 характеризует термодинамическую вероятность незначительной реакции образования CO, как восстановителя в дальнейшем, и W в результате взаимодействия диоксида углерода и карбида вольфрама WC, которые могут присутствовать в исследуемой системе как продукты реакции. Равновесие данной реакции в сторону продуктов реакции смещается при температурах выше 1000 К, и с даль-

нейшим повышением температуры вероятность протекания данной реакции резко возрастает.

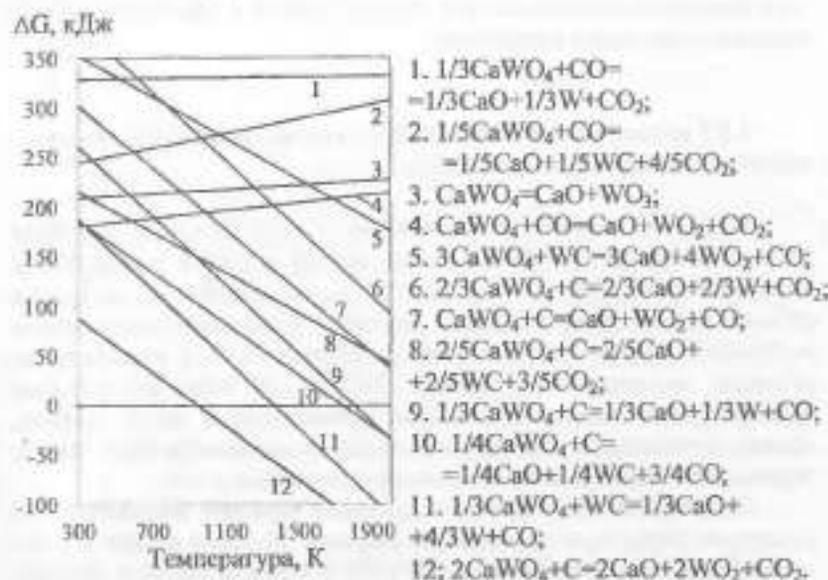


Рисунок 3.4 - Зависимость свободной энергии Гиббса восстановления $CaWO_4$ от температуры

Проведен расчет реакций углеродотермического восстановления $CaWO_4$, как основного компонента шеслитового концентрата. В сравнении со случаем с оксидами вольфрама протекание реакций восстановления вольфрамата кальция монооксидом углерода имеет меньшую вероятность (рис. 3.4). Линии данных реакций лежат в положительной части графика в интервале $170...330$ кДж, что превышает значения свободной энергии Гиббса случая с $CaMoO_4$ $-50...310$ кДж. Реакции восстановления $CaWO_4$ карбидом вольфрама WC более вероятны, чем восстановление углеродом и монооксидом углерода, что совпадает с закономерностями восстановления молибдата кальция. В остальном прослеживается схожая закономерность со случаем углеродотермического восстановления оксидов вольфрама.

Выполненные расчеты и их анализ показали высокую вероятность параллельного участия в реакциях восстановления оксидов вольфрама карбида вольфрама и монооксида углерода. Подтверждается конкурентоспособность их участия наряду с реакциями восстановления свободным углеродом.

3.3 Термодинамический анализ равновесия реакций восстановления оксида хрома углеродом

Из рис. 3.5 видно, что реакции восстановления Cr_2O_3 углеродом эндотермичны и до 1450 К линии данных реакций находятся в положительной области графика. Это свидетельствует о смещении равновесия в сторону исходных реагентов в данном температурном интервале. Кривые реакции взаимодействия Cr_2O_3 с монооксидом углерода экзотермичны (кривые 7-9) и на всем исследуемом температурном интервале лежат в положительной части графика, однако относительно остальных реакций до температур 800...1000 К термодинамически имеют наибольшую вероятность.

До температуры 700 К относительно реакций восстановления углеродом свободным наименьшее значение ΔG имеет кривая 6, в которой Cr_2O_3 восстанавливается до Cr_7C_3 . В температурном интервале 700...1100 К наибольшей вероятностью обладает реакция 5: восстановление Cr_2O_3 до Cr_7C_3 . Выше значения 1100 К в исследуемой системе термодинамически наиболее вероятная реакция с образованием карбида $Cr_{23}C_6$. Следует также обратить внимание, что при температурах близких к 1000 К и выше повышается прочность CO, который образуется в системе в результате газификации углерода и как продукт реакций восстановления, по отношению к CO_2 , что неизбежно приводит к повышению концентрации и парциального давления монооксида углерода, повышая его воздействие как восстановителя (реакции 7-9). Образование хрома металлического при восстановлении углеродом в исследуемой системе приобретает большую вероятность, по отношению к восстановлению до Cr_7C_3 и $Cr_{23}C_6$, выше 1250 К и 1450 К соответственно (реакции 2,5,6). Однако восстановление Cr_2O_3 до $Cr_{23}C_6$ термодинамически вероятнее, чем до Cr, на всем исследуемом температурном интервале. Из рис.3.5, а вытекает, что с повышением температуры термодинамически возможно участие карбидов хрома в качестве восстановителей, однако, кривые данных реакций

перейдут в области меньших значений свободной энергии Гиббса, относительно реакций с восстановлением при помощи C и CO, лишь при температурах выше 1300 К.

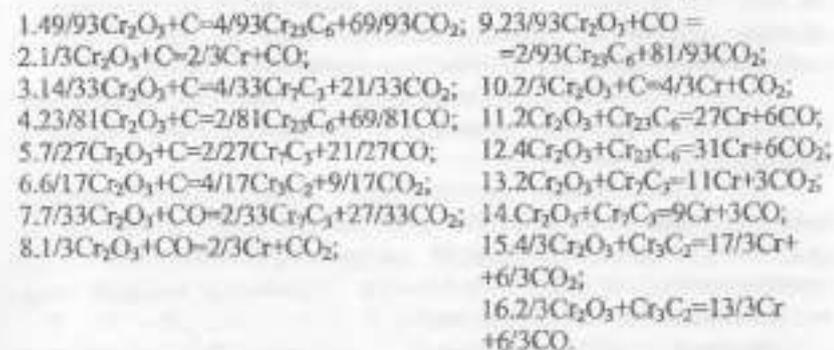
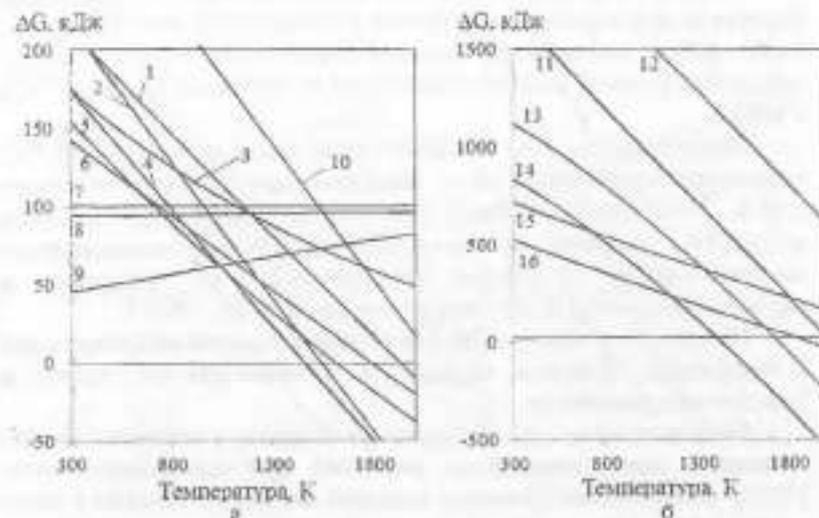


Рисунок 3.5 - Графики зависимостей свободной энергии Гиббса реакций восстановления Cr_2O_3 при участии C, CO и карбидов хрома от температуры [211]

3.4 Термодинамический анализ равновесия реакций восстановления оксидов ниобия углеродом

Из рис. 3.6 видно, что реакции восстановления оксидов ниобия углеродом эндотермические. Причем с повышением температуры до 1300...1400 К наблюдается большая вероятность первоочередного протекания реакций карбидообразования и понижения Nb_2O_5 до NbO_2 и NbO .

Восстановление же до ниобия свободного в системе Nb-O-C становится термодинамически выгодным при температуре выше 1500 К. Более резкое снижение значений свободной энергии Гиббса на рис.3.6,а указывает на повышение вероятности восстановления оксидов ниобия до ниобия металлического по отношению к карбидообразованию при температурах выше 1800...1900 К.

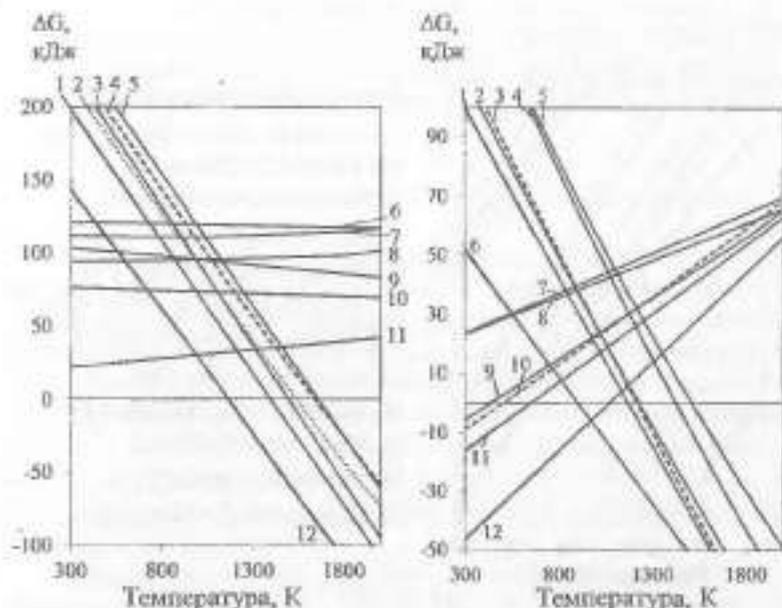
Присутствие в системе CO, как продукта реакций восстановления и газификации углерода, приводит к возможности его участия в качестве восстановителя.

Восстановление же до ниобия свободного в системе Nb-O-C становится термодинамически выгодным при температуре выше 1500 К. Более резкое снижение значений свободной энергии Гиббса на рис.3.6,а указывает на повышение вероятности восстановления оксидов ниобия до ниобия металлического по отношению к карбидообразованию при температурах выше 1800...1900 К.

Присутствие в системе CO, как продукта реакций восстановления и газификации углерода, приводит к возможности его участия в качестве восстановителя.

Из построенных зависимостей видно, что реакции восстановления оксидов ниобия монооксидом углерода (рис.3.6, а) лежат в положительной области графика. При этом также видна закономерность большей вероятности понижения оксидов, чем восстановления до свободного ниобия.

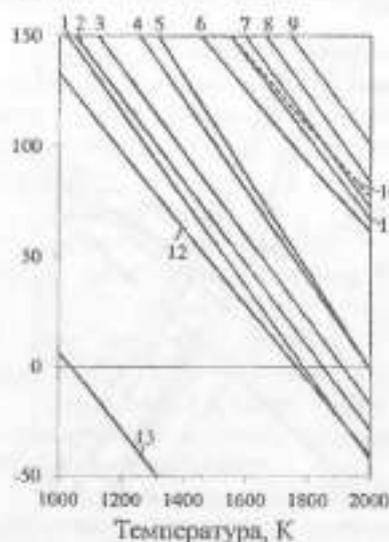
Реакции карбидообразования с участием CO в качестве восстановителя (рис.3.6, б) проявляют ярко выраженную экзотермичность и более вероятны, чем восстановление до ниобия свободного на всем исследуемом температурном интервале. При этом прослеживается более высокая вероятность образования карбида NbC по сравнению с Nb_2C .



- а) 1. $1/3Nb_2O_5 + C = 2/3NbO + CO$; 2. $1/5Nb_2O_5 + C = 2/5Nb + CO$; 3. $NbO_2 + C = Nb + CO$; 4. $1/2Nb_2O_5 + C = 1/2Nb + CO$; 5. $NbO + C = Nb + CO$; 6. $NbO + CO = Nb + CO_2$; 7. $1/2Nb_2O_5 + CO = 1/2Nb + CO_2$; 8. $1/5Nb_2O_5 + CO = 2/5Nb + CO_2$; 9. $NbO_2 + CO = NbO + CO_2$; 10. $1/3Nb_2O_5 + CO = 2/3NbO + CO_2$; 11. $Nb_2O_5 + CO = 2NbO_2 + CO_2$; 12. $Nb_2O_5 + C = 2NbO_2 + CO$.
- б) 1. $2/3NbO + C = 1/3Nb_2C + 2/3CO$; 2. $1/3NbO_2 + C = 1/3NbC + 2/3CO$; 3. $1/7Nb_2O_5 + C = 2/7NbC + 5/7CO$; 4. $1/6Nb_2O_5 + C = 1/6Nb_2C + 5/6CO$; 5. $2/5NbO_2 + C = 1/5Nb_2C + 4/5CO$; 6. $NbO + C = NbC + CO$; 7. $1/3NbO_2 + CO = 1/6Nb_2C + 5/6CO_2$; 8. $1/7Nb_2O_5 + CO = 1/7Nb_2C + 6/7CO_2$; 9. $1/9Nb_2O_5 + CO = 2/9NbC + 7/9CO_2$; 10. $1/4NbO_2 + CO = 1/4NbC + CO_2$; 11. $1/2NbO + CO = 1/4Nb_2C + 3/4CO_2$; 12. $1/3NbO + CO = 1/3NbC + 2/3CO_2$.

Рисунок 3.6 - Графики зависимостей свободной энергии Гиббса реакций восстановления оксидов ниобия при участии C, CO и карбидов ниобия от температуры [212]:

$\Delta G,$
кДж



1. $Nb_2O_5 + Nb_2C = 4NbO + CO_2$;
2. $2/3Nb_2O_5 + NbC = 7/3NbO + CO_2$;
3. $CO_2 + Nb_2C = 2Nb + 2CO$;
4. $2Nb_2O_5 + NbC = 3NbO + CO_2$;
5. $3Nb_2O_5 + Nb_2C = 5NbO + CO$;
6. $1/5Nb_2O_5 + NbC = 7/5Nb + CO$;
7. $1/5Nb_2O_5 + Nb_2C = 12/5Nb + CO$;
8. $1/2Nb_2O_5 + Nb_2C = 5/2Nb + CO$;
9. $NbO + Nb_2C = 3Nb + CO$;
10. $1/2Nb_2O_5 + NbC = 3/2Nb + CO$;
11. $NbO + NbC = 2Nb + CO$;
12. $CO_2 + NbC = Nb + 2CO$;
13. $3Nb_2O_5 + NbC = 7Nb_2O_3 + CO$.

Рисунок 3.7 - Графики зависимостей свободной энергии Гиббса реакций восстановления оксидов ниобия карбидами от температуры [212]

Присутствие в системе карбидов ниобия приводит к возможности их участия в качестве восстановителей. Соответствующие реакции с их участием (рис.3.7) свидетельствуют о вероятной реакции понижения Nb_2O_5 при температурах выше 1050 К. Реакции восстановления до NbO переходят в отрицательную область графика лишь при температурах выше 1800 К, а до ниобия свободного - на всем исследуемом интервале имеют положительные значения свободной энергии Гиббса.

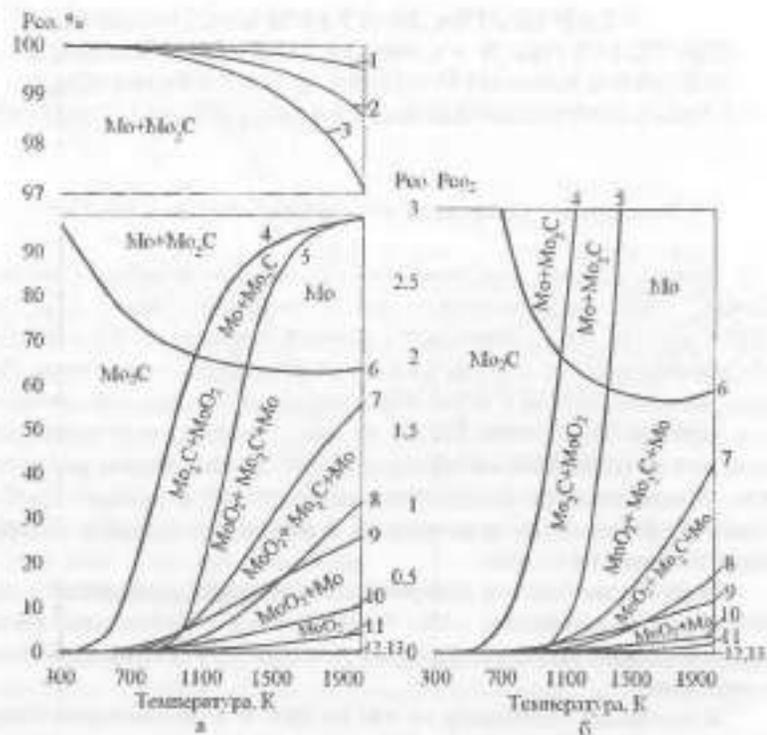
4 РАЗРАБОТКА ДИАГРАММ СОСТОЯНИЯ В СИСТЕМАХ (Mo, W, Cr, Nb)-O-C ПРИМЕНИТЕЛЬНО К ТЕХНОЛОГИЯМ ПОЛУЧЕНИЯ МЕТАЛЛИЗОВАННЫХ РУДНЫХ КОНЦЕНТРАТОВ И ТЕХНОГЕННЫХ ОТХОДОВ

4.1 Разработка диаграммы состояния в системе Mo-O-C

Анализ реакций восстановления оксидов молибдена в системе Mo-O-C [209] свидетельствует, что в интервале температур 300-2000 К вероятна первоочередность реакций перехода MoO_3 в Mo_4O_{11} , MoO_2 и образования карбида Mo_2C с повышением температуры. При этом значения энергии Гиббса образования молибдена металлического и карбида Mo_2C очень близки по своим абсолютным значениям. Получить безуглеродистый продукт в этой системе весьма маловероятно. Кроме углерода, в качестве восстановителя в системе Mo-O-C может выступать Mo_2C и монооксид углерода, присутствие которых вероятно в данной системе.

Определены области диаграмм со смещением равновесия в сторону целевых соединений - Mo, W, Mo_2C и W_2C , обладающих значительно низшими значениями упругости паров, чем оксиды молибдена и вольфрама.

В интервале температур от 900 до 2000 К и парциальных давлений P_{CO} от 0 до 8 % ниже кривой 10 (рис.4.1, а) равновесие смещается в сторону понижения триоксида молибдена MoO_3 до Mo_4O_{11} и MoO_2 , а затем Mo_4O_{11} до MoO_2 (область выше кривой 11). Повышение парциального давления CO в интервале температур 900...2000 К в границах области, созданной кривыми 5 и 6, приводит к смещению равновесия в сторону восстановления MoO_3 и Mo_4O_{11} до Mo_2C и Mo. В данных условиях в равновесии будут находиться MoO_2 , Mo_2C и Mo. Падение температуры ниже 900 К и повышение парциального давления CO от 65 до 95 % приводит к смещению равновесия в сторону карбидообразования по реакциям 4 и 5. Следовательно, в областях, образованных кривыми 4 и 5 ниже кривой 6 в равновесии будут находиться Mo_2C и MoO_2 (рис.4.1, а).



1. $1/3CaMoO_4 + CO = 1/3CaO + 1/3Mo + CO_2$
2. $1/4CaMoO_4 + CO = 1/4CaO + 1/8Mo_2C + 7/8CO_2$
3. $CaMO_4 + CO = CaO + MoO_2 + CO_2$
4. $1/3MoO_2 + CO = 1/6Mo_2C + 5/6CO_2$
5. $Mo + CO = 1/2Mo_2C + 1/2CO_2$
6. $1/2MoO_3 + CO = 1/2Mo + CO_2$
7. $1/15Mo_4O_{11} + CO = 2/15Mo_2C + 13/15CO_2$
8. $1/4MoO_3 + CO = 1/8Mo_2C + 7/8CO_2$
9. $1/11Mo_4O_{11} + CO = 4/11Mo + CO_2$
10. $1/3MoO_3 + CO = 1/3Mo + CO_2$
11. $1/3Mo_4O_{11} + CO = 4/3MoO_2 + CO_2$
12. $4MoO_3 + CO = Mo_4O_{11} + CO_2$
13. $MoO_3 + CO = MoO_2 + CO_2$

Рисунок 4.1 - Влияние температуры, парциального давления CO (а) и соотношения парциальных давлений газовой фазы CO/CO₂ на состав продуктов реакций углетермического восстановления оксидов молибдена и молибдата кальция

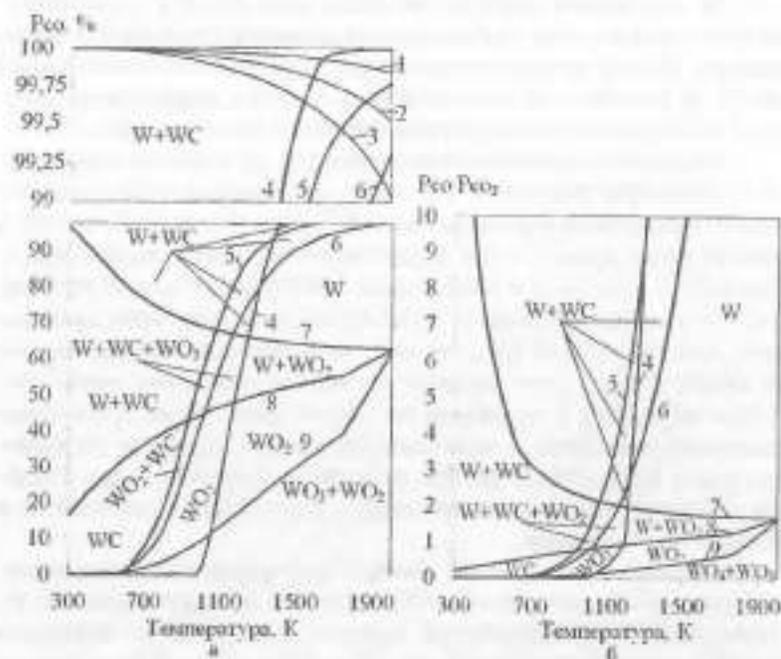
Для повышения вероятности протекания реакций восстановления молибдата кальция необходимы повышенное давление CO и температура. Исходя из построенных термодинамических зависимостей (рис.4.1, а, реакции 1-3) восстановление CaMoO₄ монооксидом углерода в исследуемом температурном интервале маловероятно.

Повышение парциального давления CO до значений выше кривой 6 равновесие смещается в сторону образования молибдена свободного в результате восстановления MoO₂ (рис.4.1, а). Вместе с Mo в областях выше кривых 4 и 5 в равновесии находится карбид Mo₂C. Ниже линии реакции 5 и выше линии 6 образование молибдена, как продукта реакции, становится более вероятным, чем карбидообразование. Данные области представляют практический интерес, так как они имеют относительно широкие границы и описывают равновесие карбида молибдена и молибдена металлического. Перевод оксидных соединений молибдена в молибденосодержащем сырье для легирования стали в карбид Mo₂C или Mo приведет к синтезу утара молибдена за счет снижения окислительного потенциала и склонности к сублимации соединений.

На рис.4.1, б изображена зависимость соотношения парциальных давлений газовой фазы CO/CO₂ на состав продуктов реакций углетермического восстановления оксидов молибдена и молибдата кальция, которая соответствует рис.4.1, а, уточняя и дополняя рассчитанные равновесия.

4.2 Разработка диаграммы состояния в системе W-O-C

В температурном интервале 1000...2000 К при концентрации CO между кривыми 8 и 9 равновесие смещается в сторону восстановления триоксида вольфрама до диоксида, выше кривой 8 – до вольфрама свободного (рис.4.2, а). Следовательно, в данных областях в равновесии будут находиться соединения WO₂ и WO₃ вместе с W соответственно. При пониженных температурах в областях, ограниченных кривыми реакций 4 и 7 повышается вероятность карбидообразования WC. При этом повышение парциального давления CO смещает равновесие в сторону восстановления до W.



1. $\frac{1}{3}\text{CaWO}_4 + \text{CO} = \frac{1}{3}\text{CaO} + \frac{1}{3}\text{W} + \text{CO}_2$;
2. $\frac{1}{5}\text{CaWO}_4 + \text{CO} = \frac{1}{5}\text{CaO} + \frac{1}{5}\text{WC} + \frac{4}{5}\text{CO}_2$;
3. $\text{CaWO}_4 + \text{CO} = \text{CaO} + \text{WO}_3 + \text{CO}_2$;
4. $\text{W} + 2\text{CO} = \text{WC} + \text{CO}_2$;
5. $\frac{1}{4}\text{WO}_3 + \text{CO} = \frac{1}{4}\text{WC} + \frac{3}{4}\text{CO}_2$;
6. $\frac{1}{5}\text{WO}_3 + \text{CO} = \frac{1}{5}\text{WC} + \frac{4}{5}\text{CO}_2$;
7. $\frac{1}{2}\text{WO}_3 + \text{CO} = \frac{1}{2}\text{W} + \text{CO}_2$;
8. $\frac{1}{3}\text{WO}_3 + \text{CO} = \frac{1}{3}\text{W} + \text{CO}_2$;
9. $\text{WO}_3 + \text{CO} = \text{WO}_2 + \text{CO}_2$

Рисунок 4.2 - Влияние температуры, парциального давления CO (а) и соотношения парциальных давлений газовой фазы CO/CO₂ на состав продуктов реакций углеродического восстановления оксидов вольфрама и вольфрамата кальция

Для повышения вероятности протекания реакций восстановления вольфрамата кальция необходимы повышенное давление CO и температура. Исходя из построенных термодинамических зависимо-

стей (3.12, а, реакции 1-3) восстановление CaWO₄ монооксидом углерода в исследуемом температурном интервале маловероятно.

Поднятие парциального давления CO выше кривой 7 переводит равновесие в сторону восстановления WO₃ до W (рис.4.2). При этом поднятие температуры выше 1200 К смещает равновесие в сторону снижения вероятности образования карбидов, в качестве продуктов реакции. Следовательно, в области между кривыми 4,6 и 7 при температуре выше 1200 К в равновесии находится вольфрам свободный.

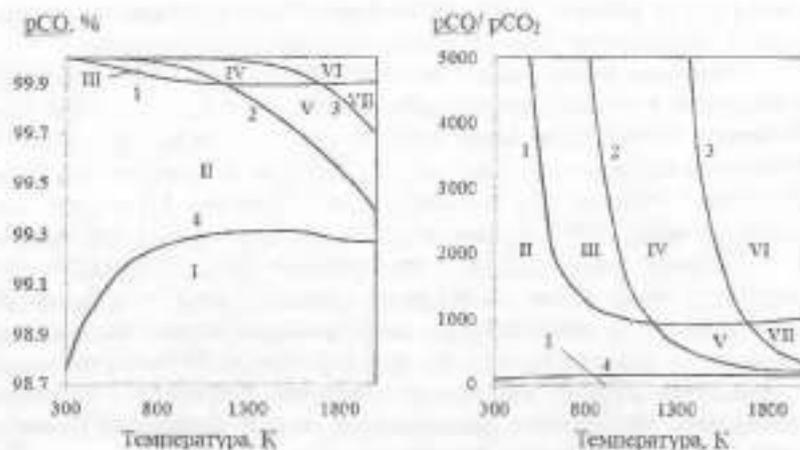
Области выше кривой 7 представляют высокий практический интерес с точки зрения направления снижения утара вольфрама при производстве и использовании вольфрамосодержащих легирующих материалов для выплавки стали (рис.4.2). Карбид WC и W обладают существенно низкой упругостью паров, по сравнению с оксидами вольфрама, что снижает безвозвратные потери вольфрама сублимацией при повышении температуры.

На рис.4. 2, б изображена зависимость соотношения парциальных давлений газовой фазы CO/CO₂ на состав продуктов реакций углеродического восстановления оксидов вольфрама и вольфрамата кальция, которая соответствует рис.4.2, а, уточняя и дополняя рассчитанные равновесия.

4.3 Разработка диаграммы состояния в системе Cr-O-C

Анализ реакций восстановления оксидов хрома в системе Cr-O-C свидетельствует, что в интервале температур 300...2000 К значения энергии Гиббса образования хрома металлического и карбидов хрома типа Cr₇C₃ очень близки по своим абсолютным значениям. Получить безуглеродистый продукт в этой системе весьма маловероятно. Кроме углерода, в качестве восстановителя в системе Cr-O-C могут выступать карбиды хрома и монооксид углерода, на вероятность присутствия в системе которых указывают расчеты термодинамического равновесия, проведенные в работах [211, 213, 214].

При парциальном давлении CO ниже линии реакции 4 (рис.4.3, а) в системе вероятно присутствие лишь Cr₂O₃ (область I). С повышением pCO равновесие смещается в область II с образованием Cr₇C₃. Дальнейшее повышение pCO приводит к переходу в область III, в которой наиболее вероятным продуктом реакции выступает Cr₇C₃.



а
1. $7/33Cr_2O_3 + CO = 2/33Cr_7C_3 + 27/33CO_2$; 2. $23/93Cr_2O_3 + CO = 2/93Cr_{23}C_6 + 81/93CO_2$; 3. $1/3Cr_2O_3 + C = 2/3Cr + CO$; 4. $3/17Cr_2O_3 + CO = 2/17Cr_7C_3 + 13/17CO_2$.

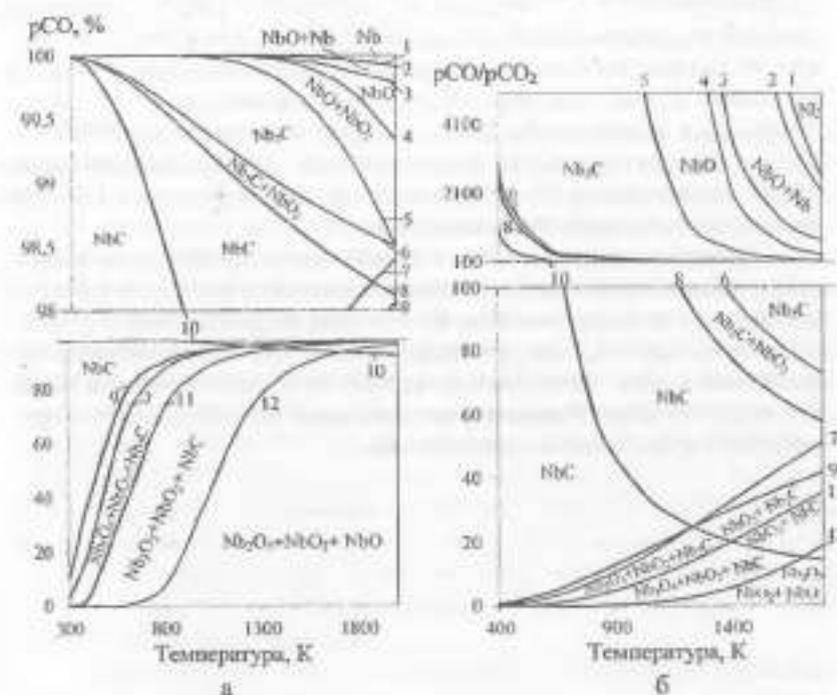
Рисунок 4.3 - Диаграмма состояния в системе Cr-O-C [215]

С повышением температуры выше 1100 К создаются более выгодные термодинамические условия для образования $Cr_{23}C_6$ (область V), по отношению к Cr_7C_3 . Переход в область V облегчается необходимостью поддержания более низкого парциального давления относительно области III и промежуточной области IV, в которой находится в равновесии Cr_7C_3 и $Cr_{23}C_6$. Для получения в продуктах реакции хрома металлического согласно рис.4.3 (области VI и VII) требуется достижение температуры выше 1300 К с поддержанием pCO выше кривой 3. Области на рис. 4.3, б соответственно рис. 4.3, а, наглядно представляя необходимое соотношение парциальных давлений pCO/pCO_2 для возможности протекания реакций восстановления.

Построенная диаграмма указывает на необходимость поддержания относительно высокого значения парциального давления монооксида углерода (выше 98,7%) для смещения равновесия в сторону протекания реакции восстановления с его помощью. Это указывает на преобладающее значение при углеродотермическом восстановле-

нии оксида Cr_2O_3 участия в качестве восстановителей углерода и карбидов хрома.

4.4. Разработка диаграммы состояния в системе Nb-O-C



1. $NbO + CO = Nb + CO_2$; 2. $1/2Nb_2O_3 + CO = 1/2Nb + CO_2$; 3. $1/5Nb_2O_5 + CO = 2/5Nb + CO_2$; 4. $NbO_2 + CO = NbO + CO_2$; 5. $1/3Nb_2O_5 + CO = 2/3NbO + CO_2$; 6. $1/3Nb_2O_3 + CO = 1/6Nb_2C + 5/6CO_2$; 7. $1/4Nb_2O_3 + CO = 1/4NbC + CO_2$; 8. $1/7Nb_2O_5 + CO = 1/7Nb_2C + 6/7CO_2$; 9. $1/9Nb_2O_5 + CO = 2/9NbC + 7/9CO_2$; 10. $Nb_2O_5 + CO = 2NbO_2 + CO_2$; 11. $1/2NbO + CO = 1/4Nb_2C + 3/4CO_2$; 12.

Рисунок 4.4 - Диаграмма состояния в системе Nb-O-C. Линии соответствуют равновесию следующих реакций [212]

Из рис. 4.4,а видно, что повышение парциального давления СО в системе приводит к повышению вероятности реакций карбидообразования.

Необходимость поддержания меньшего парциального давления СО в системе подтверждает большую вероятность образования NbC по сравнению с Nb₂C. Сдвиги же равновесия в сторону продуктов реакций восстановления Nb₂O₅ до NbO₂, NbO и Nb требует одновременное повышение температуры и парциального давления СО, на что указывают соответствующие области на диаграммах рис.4.4. Присутствие СО₂ в исследуемой системе смещает равновесие в сторону исходных реагентов (рис.4.4, б), что приводит к необходимости повышения концентрации СО в зоне реакции, по отношению к СО₂ для прохождения реакций восстановления.

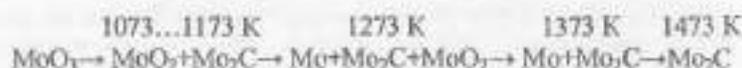
Анализ диаграммы на рис. 4.4 дополняет и хорошо согласовывается с проведенными выше термодинамическими расчетами (рис.3.6) и указывает на более высокую вероятность первоочередного образования карбида NbC при углеродотермическом восстановлении, по сравнению с Nb₂C. Появление же ниобия свободного в системе Nb-O-C в рассмотренном температурном интервале без параллельного присутствия карбидных фаз маловероятно.

5 МЕХАНИЗМЫ ФАЗОВЫХ И СТРУКТУРНЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ УГЛЕРОДОТЕРМИЧЕСКОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ АНГИДРИДОВ И РУДНЫХ КОНЦЕНТРАТОВ В СИСТЕМЕ (Mo,W,Cr,Nb)-O-C

5.1 Фазовые и структурные превращения при восстановлении ангидрида молибдена углеродом

Из дифрактограмм на рис.5.1 и соответствующей им табл.5.1 с результатами количественного анализа видно, что образец, восстановленный при 1073 К, в основном состоит из оксида MoO₃. Карбид Mo₂C представлен лишь линией с небольшой интенсивностью со значением $d_{\text{эк}}=2,28$. Следовательно, были выполнены условия для перехода MoO₃ в MoO₂. Карбидообразование же в данном случае затруднено. С повышением температуры восстановления до 1173 К наблюдается повышение количества карбида Mo₂C с 4 % до 19 % (рис.5.1). Молибден в количестве 54 % выявлен в образцах после тепловой обработки при 1273 К. Также отмечено активное карбидообразование. Содержание оксида MoO₂ носит остаточный характер в количестве 6 %. Повышение температуры тепловой обработки до 1373 К приводит к повышению содержания молибдена в образцах до 97 % со снижением количества карбида Mo₂C. Оксид MoO₂ из дифрактограмм на рис.5.1 не прослеживается. После тепловой обработки образцов при 1473 К их фазовый состав представлен в основном карбидом Mo₂C. Пики Mo и MoO₂ не выявлены.

Углеродотермическое восстановление молибденосодержащих таблеток на основе MoO₃ проходит по схеме:



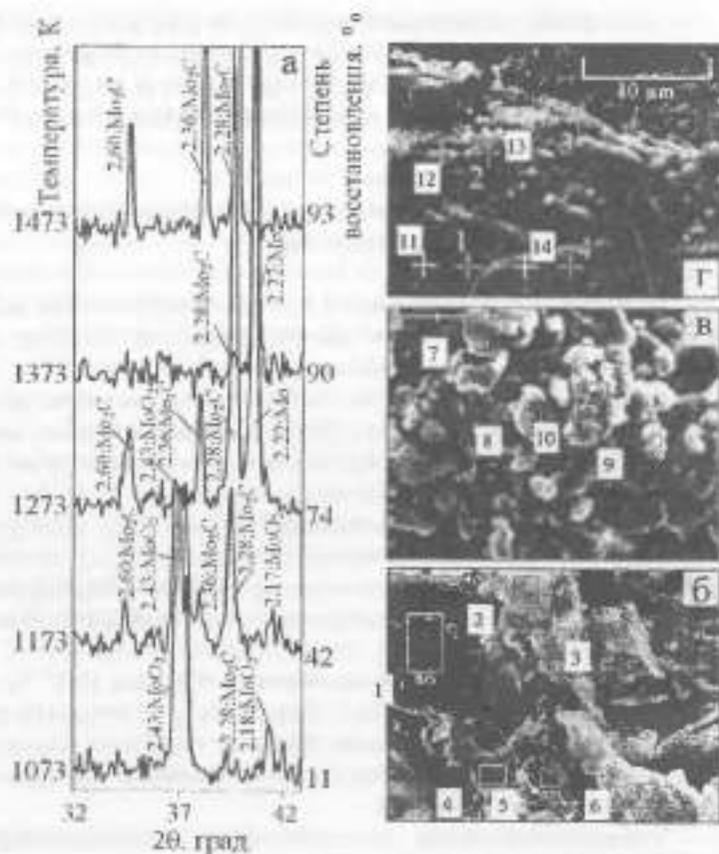


Рисунок 5.1 - Участок дифрактограмм (а) и фрактограммы продуктов углеродотермического восстановления образцов на основе MoO_3 с увеличением $\times 3000$ (б), $\times 7000$ (в), $\times 3000$ (г) после тепловой обработки при температурах: б – 1073 К; в – 1273 К; г – 1473 К.

Таблица 5.1 - Количественное соотношение основных фаз: MoO_2 , Mo_2C , Mo в образцах, восстановленных при разных температурах

Фазы, %	Температура, К				
	1073	1173	1273	1373	1473
MoO_2	96	81	6	0	0
Mo_2C	4	19	40	3	100
Mo	0	0	54	97	0

Таблица 5.2 - Результаты рентгеновского микроанализа образцов, подвергнутых углеродотермическому восстановлению при различных температурах

Спектр	Химический состав, % мас.						Итого
	O	F	Al	Si	Ca	Mo	
1073К							
1	7,45	0,47	2,47	80,50	0	9,09	100
2	15,30	0,76	2,05	52,20	0,64	29,10	100
3	14,90	0	0,56	6,84	1,23	76,50	100
4	7,13	0	1,94	49,90	2,24	38,80	100
5	5,00	0	1,45	39,20	3,85	50,50	100
6	11,40	0	0	6,56	4,16	77,90	100
1273К							
7	8,89	0	0	3,25	0	87,90	100
8	15,20	0	0	2,99	0	81,80	100
9	14,70	0	0	5,30	0	80,00	100
10	11,50	0	0	4,68	0	83,80	100
1473К							
11	14,87	0	0,84	7,56	53,39	23,34	100
12	25,13	0	2,15	4,54	56,72	11,46	100
13	9,54	0	0	0,09	3,15	87,22	100
14	1,37	0	0,36	0,15	0,93	97,19	100

Примечание: определение элемента С не выполнялось.

Из рис. 5.1, б видно, что после восстановления при 1073 К структура образцов слабоспеченная, состоящая из разупорядочено расположенных частичек размерами до 30 мкм. Отчетливо выделяются

ся частицы с относительно высоким содержанием молибдена (спектры 3, 6) и частицы примеси (спектр 1), которая представлена монокристаллическим образованием (табл.5.2). Остальные спектры указывают на частицы со схожим по количеству содержанием молибдена и примесей Ca, Si и Al. Высокомолибденистые частицы имеют ровную рыхлую поверхность. Форма данных частиц может объясняться участием на начальных стадиях восстановления сублимирующих частиц оксидов молибдена, которые восстанавливаются до MoO_2 , оседая на твердый углеродистый восстановитель, образуя пленку. При этом на границе "углерод- MoO_2 " образуются газообразные продукты восстановления CO и CO_2 , которые прорывают образующую пленку MoO_2 , открывая поверхность восстановителя новым сублимирующим молекулам оксида молибдена. В итоге образуется многослойная рыхлая структура [71, с.267-269].

С повышением температуры тепловой обработки до 1273 K наблюдается повышение степени спекания структуры. Прослеживаются микропористая структура (рис. 5.1, в), состоящая из округлых частичек с содержанием молибдена 80,00...87,90 % мас. Данная структура, исходя из результатов проведенных выше исследований, с большой вероятностью может быть образована восстановленными частичками карбидов Mo_2C или Mo вместе с кремнийсодержащими примесями.

После тепловой обработки при 1473 K структура образцов более плотноспеченная, чем в предыдущем случае (рис.5.1, г). Микрочастицы образуют практически однородную структуру с множеством микропор. Элементы примесей в основном сосредоточены в округлых образованиях (спектры 11, 12), молибден - в спеченных частичках с развитой поверхностью (спектры 13, 14).

5.2 Фазовые и структурные превращения при восстановлении ангидрида вольфрама углеродом

Образец, восстановленный при 1073 K, в основном состоит из оксида $W_{18}O_{49}$, который занимает промежуточную позицию по содержанию кислорода между WO_3 и WO_2 (рис. 5.2,а). Образование WO_2 , карбидообразование и восстановление до вольфрама металлического в данном случае затруднено.

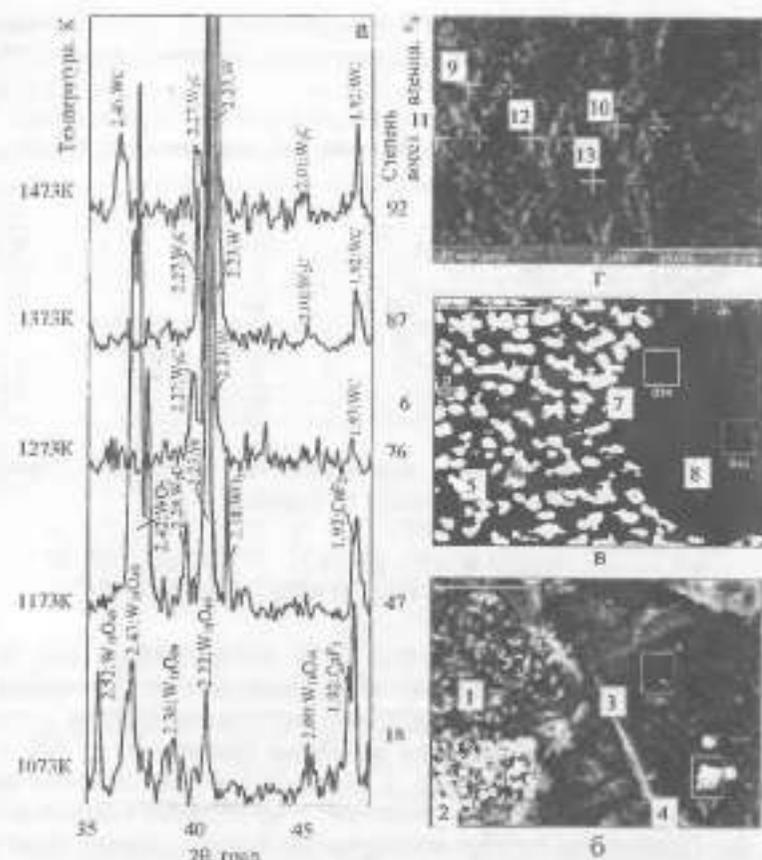


Рисунок 5.2 - Участок дифрактограмм (а) и фрактограммы продуктов углеродотермического восстановления образцов на основе WO_3 с увеличением $\times 4000$ (б), $\times 8000$ (в), 5000 (г) после тепловой обработки при температурах: б – 1073 K; в – 1273 K; г – 1473 K

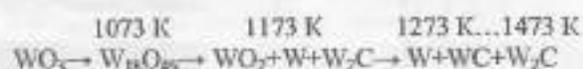
После тепловой обработки при 1173 K в образцах из вольфрамосодержащих соединений выявлена оксид WO_2 , W и карбид W_2C в относительно небольшом количестве (табл. 5.3). Дальнейшее повышение температур тепловой обработки до 1273 K, 1373 K и 1473 K приводит к появлению и постепенному повышению содержания в составе карбида WC с 6 до 14 %. Содержание карбида W_2C повышается

до 13 % в образцах после тепловой обработки при 1373 К, с последующим понижением до 9 % в образцах, восстановленных при 1473 К.

Таблица 5.3 - Количественное соотношение основных фаз: $W_{18}O_{49}$, WO_2 , W_2C , WC , W в образцах, восстановленных при разных температурах

Фазы, %	Температура, К				
	1073	1173	1273	1373	1473
$W_{18}O_{49}$	100	0	0	0	0
WO_2	0	69	0	0	0
W_2C	0	8	11	13	9
WC	0	0	6	8	14
W	0	23	83	79	77

Углеродотермическое восстановление вольфрамсодержащих таблеток на основе WO_3 проходит по схеме:



Из рис. 5.2, б видно, что после восстановления при 1073 К структура образцов слабоспеченная, состоящая из разупорядочено расположенных частичек. Отчетливо выделяются частицы с относительно высоким содержанием вольфрама (спектры 1, 2, табл.5.4) и частицы примесей (спектры 3, 4, табл.5.4). Частицы примесей имеют кристаллическую форму с отчетливо выраженными гранями и углами. Поверхность вольфрамсодержащих частиц покрыта более мелкими пластинчатыми образованиями, появление которых, по-видимому, вызвано осаждением с паро-газовой фазы молекул оксидов вольфрама на обогащенных углеродистым восстановителем частицах с образованием $W_{18}O_{49}$.

С повышением температуры тепловой обработки до 1273 К наблюдается повышение степени спекания структуры (рис.5.2, в). Выявлено светлые микровключения (спектр 5) размерами до 5 мкм рассредоточенные в темной матрице (спектры 7, 8). Судя по относительно низкому содержанию примесей и повышенному - вольфрама (табл.5.4) и учитывая результаты физико-химических исследований, светлые частицы с высокой достоверностью являются включениями восстанов-

ленного вольфрама металлического и карбидов вольфрама. А более темная матрица, по-видимому, представлена оксидными и фторидными примесями соединениями элементов, таких как Si, Ca, Al, Mg.

Таблица 5.4 - Результаты рентгеновского микроанализа образцов, подвергнутых углеродотермическому восстановлению при различных температурах

Спектр	Химический состав, % мвс.						Итого	
	O	F	Mg	Al	Si	Ca		W
1073К								
1	5,55	0	0	0	14,48	0	79,97	100
2	6,59	0	0	0	15,29	0	78,12	100
3	5,80	0	0	0	94,20	0	0	100
4	6,27	0	0	0	93,73	0	0	100
1273К								
5	2,02	0	0	0	16,54	4,16	77,28	100
6	10,20	0	0	0	41,08	1,19	47,53	100
7	20,42	7,17	0	1,49	20,86	50,06	0	100
8	16,32	3,44	0,19	3,40	17,89	58,76	0	100
1473К								
11	23,09	0	0	2,17	21,25	43,34	10,15	100
13	5,38	0	0	0	4,74	2,47	87,41	100

- Примечание: 1) Определение элемента С не выполнялось;
2) Спектры 1,2 идентичны спектру 3;
3) Спектр 4 идентичен спектру 5.

После тепловой обработки при 1473 К структура образцов плотноспеченная (рис.5.2, г). Поверхность образцов микропористая со светлым сетчатым узором (спектр 13) на темной матрице. Также выявлены округлые темные образования (спектр 11). На основе полученных результатов можно отметить, что с повышением температуры тепловой обработки с 1273 К до 1473 К прослеживается увеличение количества восстановленных частиц, которые практически полностью заполняют поверхность образца. Соединения примесей же в основном сосредоточены в темной матрице и округлых образованиях (спектр 11), природа образования которых, по-видимому, связана с оплавлением отдельных участков образца.

Резкое снижение содержания Mo металлического и повышение количества Mo_2C в образцах после тепловой обработки при 1473 К (рис.5.1), а также повышение количества карбидов вольфрама в образцах после тепловой обработки при 1273 К, 1373 К и 1473 К (рис.5.2), по-видимому, связано с образованием более плотной спеченной или оплавленной структуры образцов с проявлением явления импеданса, что затрудняло отвод газообразных продуктов реакций восстановления CO и CO_2 [71, с.235]. Также следует учесть, что при данных температурах восстановления в составе парогазовой фазы над реагентами преобладает монооксид углерода [71, с.54-58; 166; 216]. Одной из причин этого является активация процесса газификации углерода по реакции $C+CO_2=2CO$. Повышенное парциальное давление CO в зоне реакции, судя из диаграмм равновесия, а также по результатам работы [71, с.138-142] смещает равновесие в сторону карбидизированных продуктов реакции. Пониженное же парциальное давление CO , обеспечиваемое отводом газообразных продуктов реакции, приводит к смещению равновесия в сторону образования обезуглероживших соединений.

5.3 Фазовые и структурные превращения при восстановлении ангидрида хрома углеродом

Продукты восстановления после тепловой обработки при 1073К, в основном состоят из оксида Cr_2O_3 (рис.5.3). С повышением температуры восстановления до 1173 К наблюдается появление карбида Cr_7C_3 в количестве 4,2 %. Более активное карбидообразование отмечено лишь с повышением температуры до 1273 К. В образцах выделены вместе с Cr_2O_3 карбиды Cr_7C_3 и Cr_7C_2 в количестве 20,3 % и 47,4 % (табл.5.5). С повышением температуры до 1373 К прослеживается дальнейшее уменьшение количества оксида хрома до 17,4 % и повышение содержания карбидной фазы до 82,6 %. При этом выделен лишь один карбид Cr_7C_3 . С повышением температуры восстановления до 1473 К в образце выделен карбид $Cr_{23}C_6$ (45,1 %) и хром металлический в количестве 12,6 %, а пики других карбидов не выявлены. Повышение остаточного содержания Cr_2O_3 до 42,3 %, относительно образцов, восстановленных при 1273 К и 1373 К, может объясняться плотной оплавленной структурой, что могло препятствовать газооб-

мену в процессе восстановления с развитием явления импеданса [71, с.235].

Углеродотермическое восстановление хромосодержащих таблеток на основе Cr_2O_3 проходит по схеме:

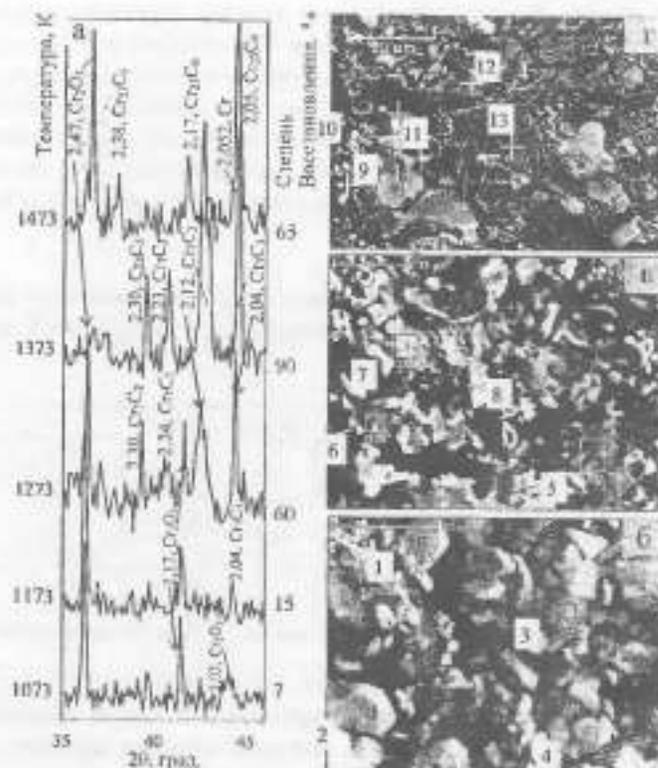
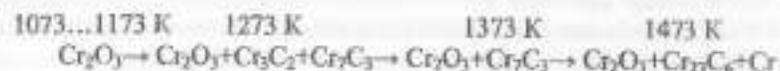


Рисунок 5.3 - Участок дифрактограмм (а) и фрактограммы продуктов углеродотермического восстановления образцов на основе Cr_2O_3 с увеличением $\times 4000$ (б), $\times 3000$ (в), 2600 (г) после тепловой обработки при температурах: б – 1073 К; в – 1273 К; г – 1473 К [216]

После восстановления при 1073 К структура образцов слабоспеченная, состоящая из разупорядчено расположенных частичек размерами до 10 мкм (рис.5.3,б). Спектрами 1,2 и 4 отмечены недовосстановленные частицы оксида хрома с небольшим содержанием сопутствующих примесей и с остаточным содержанием кислорода 9,99, 8,75 и 11,41 % мас. соответственно (табл.5.6). Спектр 3 указывает на частицу примеси с 58,65 % мас. кремния.

С повышением температуры восстановления до 1273 К в структуре излома образца наблюдаются светлые спеченные округлые частицы в более темной матрице (рис. 5.3, в). Округлые частицы (спектры 7, 8) содержат меньшее количество кислорода (2,50...2,86 % мас.) и примесей Al, Si и Ca, чем матрица (спектры 5, 6). Основываясь на полученные данные с уверенностью можно предположить, что спектры 7 и 8 характеризуют карбидные образования, а спектры 5 и 6 - на недовосстановленную хромосодержащую оксидную составляющую и примеси.

Таблица 5.5 - Количественное соотношение основных фаз Cr_2O_3 , Cr_3C_2 , Cr_7C_3 , $Cr_{23}C_6$, Cr в образцах, восстановленных при разных температурах [217]

Фазы, %	Температура, К				
	1073	1173	1273	1373	1473
Cr_2O_3	100	95,8	32,3	17,4	42,3
Cr_3C_2	0	0	20,3	0	0
Cr_7C_3	0	4,2	47,4	82,6	0
$Cr_{23}C_6$	0	0	0	0	45,1
Cr	0	0	0	0	12,6

В образцах, восстановленных при температуре 1473 К структура плотноспеченная (рис. 5.3,г) с округлыми светлыми включениями с размерами до 15 мкм в темной, имеющей слоистое строение матрице. Излом с выраженным сколом как матрицы, так и округлых частиц, говорит о целостности и повышенной хрупкости структуры. Спектры 9-13 указывают, что наименьшее количество кислорода и примесей содержится в округлых включениях (т.9), что может указывать на карбидную или металлическую природу данной фазы. В т.10 выявлено большее содержание кислорода, чем в т.9 (19,39 % мас.). Это так-

же, может быть карбидная или оксикарбидная фаза. В точках 11-13 выявлено повышенное содержание кислорода, Al, Si и Ca, что характерно для комплекса недовосстановленного оксида хрома вместе с сопутствующими примесями.

Таблица 5.6 - Результаты рентгеновского микроанализа образцов, подвергнутых углеродотермическому восстановлению при различных температурах [216]

Спектр	Химический состав, % мас.						Итого
	C	O	Al	Si	Ca	Cr	
1073К							
1	0,92	9,99	0	1,58	0,4	87,11	100
2	0,75	8,75	0	1,88	0,48	88,14	100
3	3,54	17,02	0,28	58,65	1,61	18,90	100
4	0,73	11,41	0	1,50	0,46	85,90	100
1273К							
5	3,57	27,63	0,96	43,90	1,72	22,22	100
6	4,03	27,13	1,09	44,47	6,05	17,23	100
7	2,50	2,92	0,73	6,83	1,58	85,44	100
8	2,86	2,71	0,53	5,56	1,33	87,00	100
1473К							
9	0	5,32	0	0,46	0,49	93,73	100
10	3,45	19,39	0,06	1,55	0,47	75,08	100
11	2,90	62,25	0,82	8,14	1,40	24,49	100
12	0,40	27,83	0,79	8,45	21,41	41,12	100
13	6,38	40,02	2,47	9,12	26,54	15,47	100

Примечание: 1) Определение элемента F не выполнялось.

2) Данные по углероду приведены в сравнительных целях.

5.4 Фазовые и структурные превращения при восстановлении ангидрида ниобия углеродом

Продукты восстановления после тепловой обработки при 1073 К состоят в основном из оксида Nb_2O_5 (рис. 5.4,а). С повышением температуры восстановления до 1173 К в образце после тепловой обра-

ботки помимо Nb_2O_5 выявлен оксид NbO_2 в количестве 9,2 % (табл.5.7). Повышение температуры до 1273 К приводит к повышению содержания NbO_2 в продукте восстановления до 43,6 %. Повышение температуры процесса до 1373 К приводит к исчезновению пиков, характеризующих Nb_2O_5 и появлению в образцах карбида ниобия NbC в количестве 91,7 %. Вместе с этим содержание NbO_2 носит остаточный характер и составляет 8,3 %.

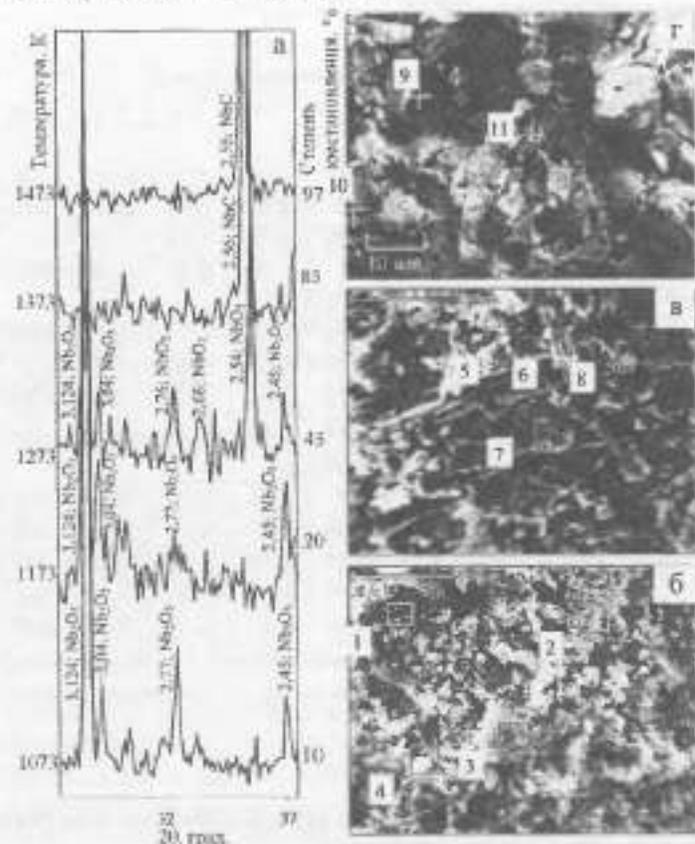


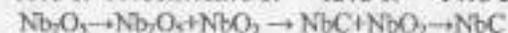
Рисунок 5.4 - Участок дифрактограмм (а) и фрактограммы продуктов углеродотермического восстановления образцов на основе Nb_2O_5 с увеличением $\times 4000$ (б), $\times 4000$ (в), 2000 (г) после тепловой обработки при температурах: б – 1073 К; в – 1273 К; г – 1473 К [212]

Углеродотермическое восстановление при 1473 К позволяет получить карбидированный продукт с практически полным переходом оксидов ниобия в карбид NbC . После тепловой обработки образцов при температурах от 1073 К до 1473 К ниобий в свободном виде и карбид Nb_2C не были выявлены.

Таблица 5.7 - Количественное соотношение основных фаз Nb_2O_5 , NbO_2 , NbC в образцах, восстановленных при разных температурах [212]

Фазы, %	Температура, К				
	1073	1173	1273	1373	1473
Nb_2O_5	100	90,8	56,4	0	0
NbO_2	0	9,2	43,6	8,3	0
NbC	0	0	0	91,7	100

Углеродотермическое восстановление ниобийсодержащих таблеток на основе Nb_2O_5 проходит по схеме:



Структура образцов после тепловой обработки при 1073 К слабоспеченная, состоящая из дисперсных разупорядочено расположенных частиц разной формы. Более мелкодисперсные светлые частицы являются недовосстановленной оксидной ниобийсодержащей фазой (табл. 5.8, области 2 и 4), а более крупные с четко обозначенными границами частицы являются сопутствующими примесями (табл. 5.8, области 1 и 3). С повышением температуры до 1273 К в исследованных спектрах выявлено меньшее количество кислорода (1,84...5,72 %), чем после тепловой обработки при 1073 К (4,37...17,86 %), что указывает на повышение степени восстановления. Вместе со светлыми дисперсными частицами в структуре были обнаружены продолговатые игольчатые образования толщиной около 2 мкм (рис. 5.4, в). Полученные спектры указывают на высокое (81,90...88,60 %) содержание ниобия в обнаруженных частицах. При этом наблюдается более высокая, чем в предыдущем случае, пористость образцов. С повышением температуры восстановления до 1473 К образцы представлены "зерновидными" частицами, закрепленными между собой, которые образуют губчатую структуру (рис. 5.4, г). Рентгеновский микрoанализ указывает на присутствие в полу-

ченном продукте восстановленных ниобийсодержащих частиц (т.10) с содержанием кислорода 2,17 % и шлобна 93,88 %, а также сопутствующих примесей (т.9).

Таблица 5.8 - Результаты рентгеновского микроанализа образцов, подвергнутых углеродотермическому восстановлению при различных температурах [212]

Спектр	Химический состав, % мас.						Итого
	C	O	Al	Si	Ca	Nb	
1073K							
1	0,88	4,37	0,45	72,64	1,25	20,41	100
2	0,17	17,86	0	3,88	11,90	66,20	100
3	0,94	5,22	0	86,33	0	7,51	100
4	0,11	14,54	0	8,50	0	70,25	100
1273K							
5	0,14	5,72	0,23	10,50	1,49	81,90	100
6	0,50	5,00	0,57	8,58	1,29	84,10	100
7	0,41	1,84	0,47	6,99	1,75	88,60	100
8	0,11	4,35	0,42	9,26	2,50	83,40	100
1473K							
9	0,27	5,81	0,44	65,71	2,14	25,63	100
10	2,56	2,17	0,11	0,45	0,83	93,88	100
11	1,74	3,81	0,24	1,43	10,18	83,60	100

Примечание: данные по углероду приведены в сравнительных целях.

5.5 Фазовые и структурные превращения при восстановлении оксидного молибденового концентрата углеродом

Продукты восстановления после тепловой обработки при 1073 К и 1173 К, в основном состоят из оксида MoO_2 (рис. 5.5,а). Также отмечен молибдат CaMoO_4 , который, по-видимому, присутствовал в исходном КМо. Карбидобразование и восстановление с образованием молибдена металлического в данном случае затруднено. С повышением температуры восстановления до 1273 К в образцах выявлен Mo и Mo_2C в количестве 92 % и 8 % соответственно

(табл.5.9). Из примесей выявлено присутствие сложного соединения $\text{CaAl}_2\text{SiO}_6$. Оксиды молибдена и молибдат CaMoO_4 на представленной дифрактограмме не прослеживаются. Повышение температуры тепловой обработки до 1373 К приводит к преобладанию в образцах молибдена металлического. После тепловой обработки образцов при 1473 К их фазовый состав представлен в основном молибденом, карбидом Mo_2C и SiO_2 , как одной из сопутствующих примесей.

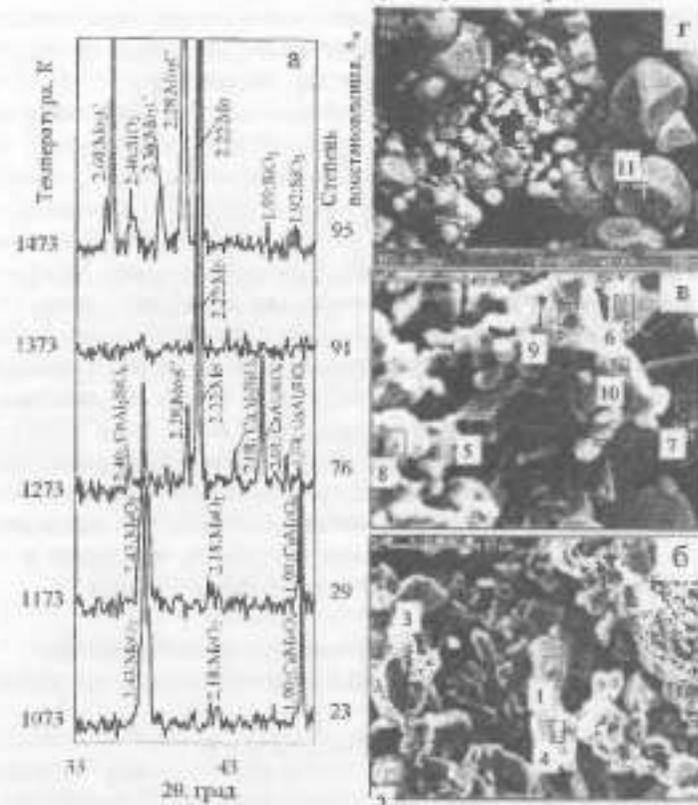
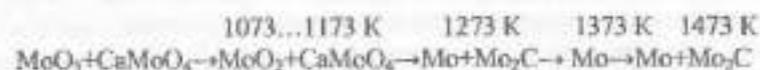


Рисунок 5.5 - Участок дифрактограмм (а) и фрактограммы молибденосодержащих таблеток на основе КМо после углеродотермического восстановления ($\text{O/C}=1,33$) с увеличением $\times 4000$ (б), $\times 7000$ (в), 2000 (г) восстановленных при температурах: б – 1073 К; в – 1273 К; г – 1473 К

Углеродотермическое восстановление молибденосодержащих таблеток на основе оксидного молибденового концентрата проходит по схеме:



Структура продуктов восстановления после тепловой обработки при 1073 К микропористая, слабоспеченная, состоящая из разупорядчено расположенных кристаллических частичек (рис. 5.5, б). Отчетливо выделяются частицы с относительно высоким содержанием молибдена (спектры 3, 4) и частицы примеси (спектр 2), которые имеют округлую форму (табл. 5.10). Также выявлены частицы с повышенным содержанием молибдена и вольфрама (спектр 1). С повышением температуры тепловой обработки до 1273 К прослеживается повышение степени спекания структуры. На фрактограмме (рис. 5.5, в) отчетливо выделяются 2 вида частиц: округлые, спеченные между собой высокомолибденистые частицы (спектры 8-10) и кристаллообразные, содержащие в отличие от предыдущего вида вольфрам и кальций в количестве 5,09...8,30% мас. и 4,31...5,37% мас. соответственно. Образования в виде паутины на рис. 5.6, в могут быть следствием осаждения паро-газовой фазы по определенным кристаллографическим направлениям. Данная структура с большой вероятностью может быть образована восстановленными частичками Мо или карбидов Mo_2C и комплексными соединениями молибдена, вольфрама и кальция вместе с примесными соединениями кремния и натрия.

Таблица 5.9 - Количественное соотношение основных фаз: MoO_2 , CaMoO_4 , Mo_2C , Мо в образцах, восстановленных при разных температурах

Фазы, %	Температура, К				
	1073	1173	1273	1373	1473
MoO_2	93	93	0	0	0
CaMoO_4	7	7	0	0	0
Mo_2C	0	0	8	0	57
Мо	0	0	92	100	43

Таблица 5.10 - Результаты рентгеновского микроанализа образцов, подвергнутых углеродотермическому восстановлению при различных температурах

Спектр	Химический состав, % мас.								Итого
	O	Na	Al	Mg	Si	Ca	Mo	W	
1073K									
1	3,98	0	0	0	8,06	0	43,07	44,88	100
2	28,39	0	0	0	58,73	0	12,88	0	100
3	6,59	0	0	0	0,11	0	93,30	0	100
4	10,21	0	0	0	0,29	0	89,50	0	100
1273K									
5	4,67	0,86	0	0	2,24	4,38	79,54	8,30	100
6	8,11	0,59	0	0	1,97	4,31	77,15	7,87	100
7	7,23	0,82	0	0	1,05	5,37	80,44	5,09	100
8	7,93	0,80	0	0	1,03	0	90,24	0	100
9	7,13	1,03	0	0	1,77	0	90,07	0	100
10	8,63	0	0	0	2,31	0	89,06	0	100
1473K									
Интегральный анализ	9,16	0	0,27	0,32	1,13	0,86	81,48	6,78	100
11	7,05	0	0	0	1,04	0,62	87,42	3,87	100

Примечание: определение элемента С не выполнялось.

После тепловой обработки при 1473 К структура образцов более плотноспеченная, чем в предыдущем случае (рис. 5.5, г). Микрочастицы образуют практически однородную структуру. Выявлены округлые частички с выраженными кристаллическими границами, которые, спекаясь, образуют микропористую структуру. Более светлые частички, по-видимому, представлены карбидом Mo_2C или Мо с присутствием W в виде атомов замещения и относительно небольшой части вольфрамосодержащих соединений. Более темные частички, по-видимому, относятся к кремний-, алюминий-, кальций- или магний-содержащим сопутствующим примесям.

5.6 Фазовые и структурные превращения при восстановлении шеелитового концентрата углеродом

Продукты восстановления шеелитового концентрата после тепловой обработки при 1273 К в основном состоит из CaWO_4 , что свидетельствует о затруднении процессов карбидообразования и восстановления до вольфрама металлического в данных условиях (рис. 5.6,а). С повышением температуры восстановления до 1373 К и 1473 К в фазовом составе наблюдается преобладание карбида WC. Идентифицирован также карбид W_2C . Содержание CaWO_4 носит остаточный характер (табл. 5.11). В целом с повышением температуры тепловой обработки с 1273 К до 1473 К активизируются процессы перехода CaWO_4 в карбиды WC и W_2C без появления вольфрама металлического.

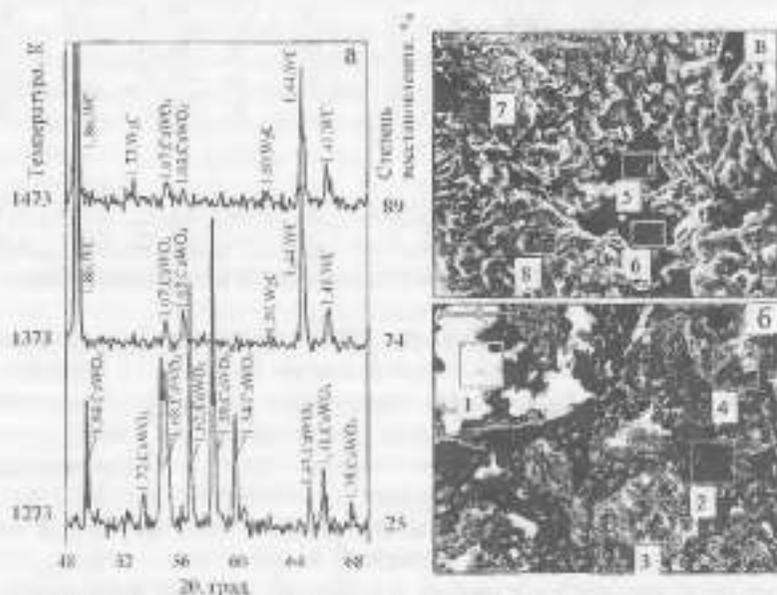


Рисунок 5.6 - Участок дифрактограмм (а) и фотомикрограммы вольфрамосодержащих таблеток на основе шеелитового концентрата после углеродотермического восстановления (O/C=1,33) с увеличением $\times 1500$ (б), $\times 1500$ (в) восстановленных при температурах: б - 1273 К; в - 1473 К

Структура в образцах после тепловой обработки при 1273 К, как и в случае с исходным шеелитовым концентратом, состоит из разупорядоченно расположенных частиц разного размера (рис. 5.6,б). При этом выявлены следы восстановления с образованием участков с губчатой структурой. Данные участки представлены в виде "наростов" (спектр 3). Частица с содержанием углерода 50,30 % мас., по-видимому, является непрореагировавшим углеродистым восстановителем (табл.5.12).

Таблица 5.11 - Количественное соотношение основных фаз: CaWO_4 , W_2C , WC в образцах, восстановленных при разных температурах

Фазы, %	Температура, К		
	1273	1373	1473
CaWO_4	100	8	4
W_2C	0	3	5
WC	0	89	91

Таблица 5.12 - Результаты рентгеновского микроанализа образцов на основе шеелитового концентрата, подвергнутых углеродотермическому восстановлению при различных температурах

Спектр	Химический состав, % мас.										Итого
	C	O	F	Na	Al	Si	Cl	Ca	Mo	W	
1273K											
1	0	7,60	0	0	0	8,74	0	22,70	7,15	53,80	100
2	50,30	2,95	0	0	0	5,78	0	11,20	4,02	25,80	100
3	2,04	7,12	1,38	0	0,32	11,10	0	26,20	9,16	42,70	100
4	3,20	6,25	1,60	0	0,33	11,30	0	27,80	4,20	45,30	100
1473K											
5	0	0	0	0	0	0	0	91,70	0	8,29	100
6	0	0	0	0	0	0	0	95,00	0,76	4,29	100
7	0,62	0,46	0	0	0,37	14,30	0	0,63	9,32	74,30	100
8	2,07	1,48	0	0	0,49	13,20	0	2,75	10,80	69,20	100

После тепловой обработки при 1473 К структура образцов имеет микропористую губчатую структуру, сильно отличающуюся от структуры исходного шехелитового концентрата. Отчетливо видны результаты протекания восстановительных процессов. Спектры 7 и 8 (табл.5.12) с высокой достоверностью принадлежат карбидам вольфрама WC и W₂C с присутствием относительно небольшой части карбидов молибдена, а спектры 5 и 6 указывают на участки концентрации сопутствующих примесных соединений кальция, образованных в результате распада CaWO₄.

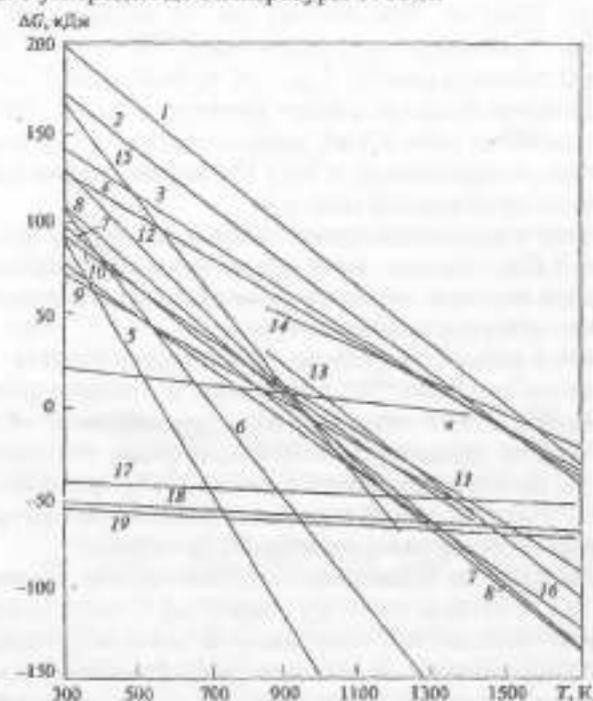
5.7 Фазовые и структурные превращения, анализ протекающих реакций при получении хромосодержащих брикетов для легирования стали

Формальный термодинамический анализ в системе Cr - O - C показывает большую вероятность протекания процессов карбидообразования по сравнению с реакциями восстановления хрома из его оксидов [93]. При руднотермическом производстве стандартного высокоуглеродистого феррохрома углерод в количестве 6,5...8,0 % в расплавленном продукте связан в сложные карбиды типа (Fe, Cr)₂₃C₆, (Fe, Cr)₇C₃, (Fe, Cr)₇C₃, в которых хром и железо могут замещать друг друга в решетке карбида [90]. Аналогичная картина образования сложных карбидов при прямом и комбинированном восстановлении хромосодержащих компонентов шихты наблюдается при температуре 1673 К.

Поскольку процессы карбидообразования получают преобладающее развитие над восстановительными и вероятность получения безуглеродистого продукта в гетерогенной системе ничтожно мала [93], то повышение содержания оксидов хрома в составе шихты не изменит форму присутствия ведущих элементов в целевом продукте, а приведет лишь к его удорожанию.

Цель работы заключалась в разработке технологических параметров получения хромосодержащих брикетов для легирования стали, в конкретные задачи настоящих исследований заключались в термодинамическом анализе восстановления соединений хромовой руды и изучении механизма его фазовых и вещественных превращений.

На рис. 5.7 приведены расчеты изменений энергии Гиббса для всех компонентов промышленной хромовой руды при взаимодействии их с углеродом до температуры 1700 К.



- 1 - $1/3Cr_2O_3 + C = 2/3Cr + CO$; 2 - $23/81Cr_2O_3 + C = 2/81Cr_{23}C_6 + 69/81CO_2$;
 3 - $7/27Cr_2O_3 + C = 2/27Cr_7C_3 + 21/27CO$; 4 - $3/13Cr_2O_3 + C = 2/13Cr_3C_2 + 9/13CO$;
 5 - $6Fe_2O_3 + C = 4Fe_3O_4 + CO_2$; 6 - $3Fe_2O_3 + C = 2Fe_3O_4 + CO$;
 7 - $2/3Fe_2O_3 + C = 4/3Fe + CO_2$; 8 - $1/3Fe_2O_3 + C = 2/3Fe + CO$; 9 - $6/13Fe_2O_3 + C = 4/13Fe_3C + 9/13CO_2$;
 10 - $3/11Fe_2O_3 + C = 2/11Fe_3C + 9/11CO_2$;
 11 - $2FeO + C = 2Fe + CO_2$; 12 - $Fe_3O_4 + C = 3FeO + CO$; 13 - $1/2Fe_3O_4 + C = 3/2Fe + CO_2$;
 14 - $1/4Fe_3O_4 + C = 3/4Fe + CO$; 15 - $2Fe_3O_4 + C = 6FeO + CO_2$;
 16 - $FeO + C = Fe + CO$; 17 - $3/2Cr + C = 1/2Cr_3C_2$; 18 - $7/3Cr + C = 1/3Cr_7C_3$;
 19 - $23/6Cr + C = 1/6Cr_{23}C_6$.

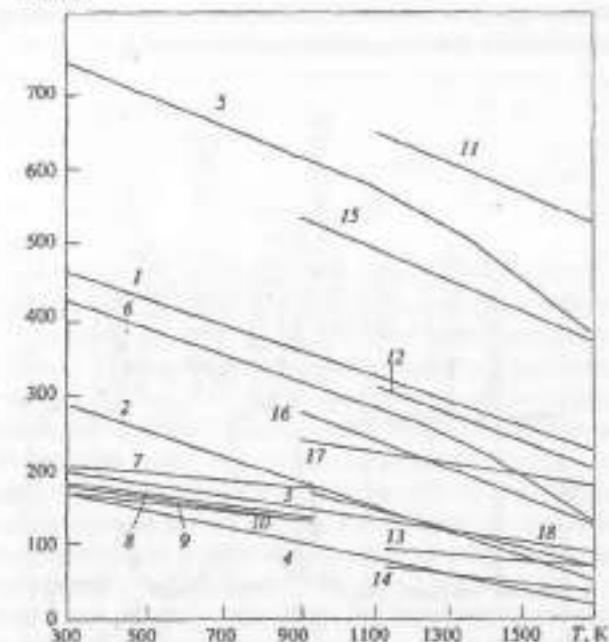
Рисунок 5.7 - Зависимость энергии Гиббса реакций взаимодействия оксидов хрома и железа с углеродом от температуры

Как видно из рис. 5.7, до 1400 К все реакции карбидообразования заканчиваются. Дальнейший нагрев шихтовой смеси имеет смысл только для получения сплава феррохрома и дальнейшего отделения его от шлака. Известно, что выплавка высокоуглеродистого феррохрома связана с большими энергозатратами (3300 кВт·ч/т). В реальных условиях хромосодержащие брикеты, имеющие необходимость по расчету количество углерода, следует перегреть на 100...150 К, учитывая более сложные типы связей хрома и железа в рудах (хромиты, магнохромиты, аломохромиты и т.д.). Остальные оксиды хромовой руды останутся без изменений (рис. 5.8).

На основе термодинамического анализа проведены исследования фазовых и вещественных превращений при углеродотермическом восстановлении ведущих элементов применительно к технологии получения хромосодержащих брикетов из руды.

Фазовый и количественный составы образцов изучали с помощью дифрактометра ДРОН-УМ1 в излучении железного катода с железным фильтром. Режим сканирования — напряжение 18 кВ, ток 17 мА. Исследования образцов с различной степенью восстановления проведены по методике, описанной в работе [217], применительно к технологии получения хромосодержащих брикетов для легирования сталей, в которых нет жестких ограничений по углероду.

Образцы брикетов спрессованы в промышленных условиях под давлением 12...16 МПа на связке из углеродных органических соединений тяжелых фракций нефтеперегонки. В качестве углеродистого восстановителя использовали ламповую сажу. Основным компонентом шихты служила измельченная хромовая руда с массовой долей, %: 49,7...52,3 Cr_2O_3 , 12,1...14,0 оксидов железа, не более 0,01 серы и фосфора, остальное — оксиды кремния, алюминия, магния. После сушки брикетов с постепенным повышением температуры до 773 К и последующей тепловой обработкой в токе аргона и водорода при температуре 1473 К их выдерживали в изотермическом режиме в течение 6 ч (наибольшее время выдержки). Образцы с разной степенью превращения подвергали рентгенофазовому анализу и изучали морфологию на растровом электронном микроскопе РМ-200М.

 $\Delta G, \text{kJ/k}$ 

- 1 — $\text{SiO}_2 + \text{C} = \text{Si} + \text{CO}_2$; 2 — $1/2\text{SiO}_2 + \text{C} = 1/2\text{Si} + \text{CO}$; 3 — $1/2\text{SiO}_2 + \text{C} = 1/2\text{SiC} + 1/2\text{CO}_2$; 4 — $1/3\text{SiO}_2 + \text{C} = 1/3\text{SiC} + 2/3\text{CO}$; 5 — $2\text{MgO} + \text{C} = 2\text{Mg} + \text{CO}_2$;
 6 — $\text{MgO} + \text{C} = \text{Mg} + \text{CO}$; 7 — $1/2\text{MgO} + \text{C} = 1/4\text{Mg}_2\text{C}_3 + 1/4\text{CO}_2$; 8 — $2/5\text{MgO} + \text{C} = 1/5\text{Mg}_2\text{C}_3 + 2/5\text{CO}_2$; 9 — $2/5\text{MgO} + \text{C} = 2/5\text{Mg}_2\text{C}_3 + 1/5\text{CO}$; 10 — $1/3\text{MgO} + \text{C} = 1/3\text{Mg}_2\text{C}_3 + 1/3\text{CO}$; 11 — $2\text{CaO} + \text{C} = 2\text{Ca} + \text{CO}_2$; 12 — $\text{CaO} + \text{C} = \text{Ca} + \text{CO}$;
 13 — $2/5\text{CaO} + \text{C} = 2/5\text{Ca}_2\text{C}_3 + 1/5\text{CO}_2$; 14 — $1/3\text{CaO} + \text{C} = 1/3\text{Ca}_2\text{C}_3 + 1/3\text{CO}$;
 15 — $2/3\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{C} = 4/3\text{Al} + \text{CO}_2$; 16 — $1/3\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{C} = 2/3\text{Al} + \text{CO}$;
 17 — $1/3\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{C} = 1/6\text{Al}_4\text{C}_3 + 1/2\text{CO}_2$; 18 — $2/9\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{C} = 1/9\text{Al}_4\text{C}_3 + 2/3\text{CO}$.

Рисунок 5.8 - Влияние температуры на изменение энергии Гиббса реакций взаимодействия оксидов кремния, алюминия, кальция и магния с углеродом

Результаты анализа фазового и вещественного составов исходного и целевых продуктов карбидизации воздушных элементов (хрома и железа) из хромовой руды представлены на рис. 5.9.

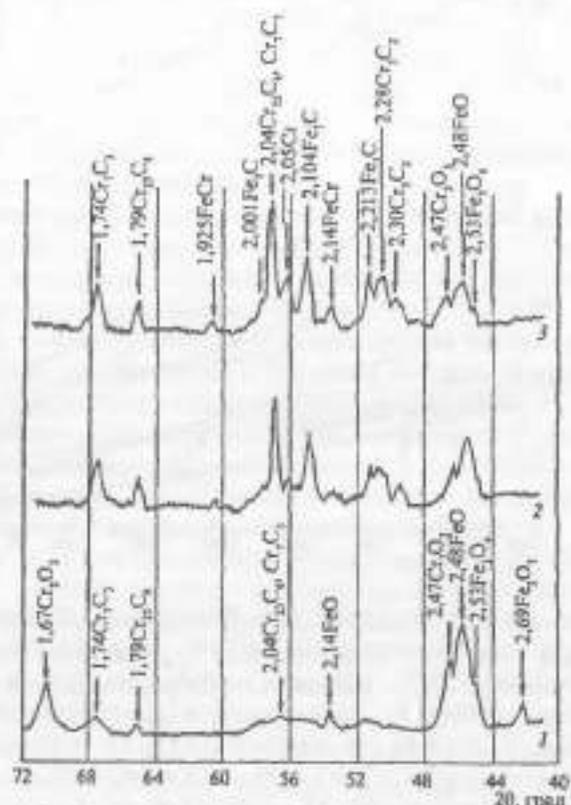


Рисунок 5.9 - Участки дифрактограммы исследованных образцов брикетированной хромовой руды: 1 — исходный (осушенный в защитной среде при 773 К); 2 — карбидизированный в аргоне в изотермическом режиме при 1473 К в течение 6 ч; 3 — то же, в осушенном водороде.

Хром и железо в предварительно осушенном брикете присутствуют в основном в оксидных соединениях Cr_2O_3 с параметрами решетки 0,167, 0,247 нм и Fe_2O_3 , Fe_3O_4 соответственно 0,269 и 0,253 нм.

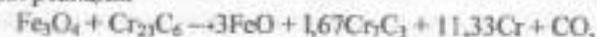
Появление монооксида железа FeO с параметрами 0,214 и 0,248 нм, по-видимому, носит остаточный характер рудного формирования, а не явно выраженный продукт взаимодействия высших оксидных соединений железа с углеродом при температуре сушки. Появление углеродных соединений хрома Cr_7C_3 (0,174 и 0,204 нм), $Cr_{23}C_6$ (0,179 и 0,204 нм) следует связать с начальными стадиями карбидизации хрома, что с термодинамической точки зрения уже вероятно до 773 К. Других сколько-нибудь значимых особенностей не выявлено (рис. 5.7, кривая 1).

Фазы и соединения конечных продуктов тепловой обработки образцов осушенных брикетов в аргоне (кривая 2) и в водороде (кривая 3) приведены на рис. 5.9 в наиболее характерных участках дифрактограмм. Обозначения интерференционных максимумов приведены лишь на кривой 3, которые практически полностью совпадают с последними на кривой 2. Некоторая установленная разница в идентифицированных фазах отмечена в повышенной концентрации конденсированной фазы хрома с решеткой 0,205 нм и интерметаллида $FeCr$ с параметрами 0,1925 и 0,214 нм (кривая 3). Следовательно, основные превращения в рассматриваемой системе происходят за счет взаимодействия углерода с оксидами хрома и железа, в водородное восстановление металлов не получает значительного развития. Основная часть продуктов реакций представлена простыми карбидами хрома и железа, наиболее представительными из которых являются $Cr_{23}C_6$, Cr_7C_3 , Cr_7C_2 и Fe_3C с разными параметрами решетки (рис. 5.9, кривые 2 и 3). Оксиды Fe_3O_4 и FeO с параметрами решетки 0,253 и 0,248 нм в исходном и карбидизированных образцах носят локальный характер, по-видимому, из-за отсутствия взаимодействия с восстановителем.

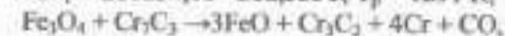
В продуктах неполного восстановления оксидов железа отмечена некоторая закономерность превращений. Исчезает Fe_2O_3 , и растет интенсивность интерференционных линий Fe_3O_4 , а затем FeO , на месте которого появляется карбид Fe_3C . Наблюдаемая стадийность превращений оксидов хрома имеет следующий порядок. Большая часть Cr_2O_3 переходит в карбиды $Cr_{23}C_6$, Cr_7C_3 , а затем — в Cr_7C_2 . $FeCr$ и $Cr_{мет}$ могут образоваться на последних стадиях процесса только после предшествующих карбидообразующих превращений.

Выявленные фазы Cr_7C_3 , Cr_7C_2 , Fe_3C и $Cr_{мет}$ с соответствующими параметрами решетки (рис. 5.9) предполагают возможность итеричного взаимодействия карбидов хрома с оксидами хрома и железа.

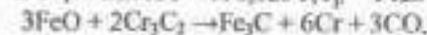
Подтверждается термодинамическая вероятность протекания следующих реакций:



$$\Delta G^\circ_T = 261234,68 - 202,355T, T_p = 1291 \text{ K};$$

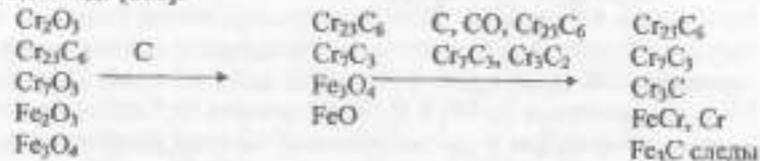


$$\Delta G^\circ_T = 282031 - 198,125T, T_p = 1423 \text{ K};$$



$$\Delta G^\circ_T = 642797 - 453,015T, T_p = 1419 \text{ K}.$$

С учетом сложного химического состава исследуемого материала, фазового и вещественного анализов исходных, промежуточных и конечных продуктов карбидизации и восстановления ведущих элементов хромовой руды углеродом и результатов термодинамических исследований общую схему превращений можно представить в следующем виде [218]:



Микрофотографии изломов образцов предварительно осушенного брикета после тепловой обработки в защитной среде и водороде показаны на рис. 5.10.



Рисунок 5.10 - Микрофотографии изломов образцов 1, 2, 3 соответственно рис. 1.56, $\times 300$

На исходном образце наблюдаются центры реакции карбидообразования в форме округлых включений и определенная пористость, которая получилась в результате взаимодействия на начальных стадиях оксидов хрома и железа с углеродом. На образцах после тепло-

вой обработки явно выражены процессы карбидизации в форме шаровидного порошка и светлых включений хрома металлического. На образцах после обработки в водороде металлическая фаза несколько больше, имеет вид продольных светлых включений. Основная часть образцов после выдержки при температуре обработки представлена карбидной составляющей темно-серого цвета.

Исследованиями выявлены только простые оксидные и карбидные соединения на всех стадиях превращений. По-видимому, это следует связывать с относительно низким содержанием в хромовой руде сопутствующих железосодержащих примесей. Наличие примерно половины состава шлакообразующих оксидов препятствует образованию сложных оксидов плавнеликого типа, оксикаридов и тригональных карбидов, которое имеет место при выплавке высокоуглеродистого феррохрома [90] или получении высокохромистого сплава из технического оксида хрома и оксида железа в гетерогенной системе [219]. Такая карбидная форма присутствия ведущего легирующего элемента в брикете резко снижает его окислительный потенциал при введении хрома в расплав стали. Это подтверждено применением нового легирующего материала при выплавке стали марок X12-МП, X12МФ-МП в индукционной печи емкостью тигля 4000 кг с нейтральной футеровкой.

Хромосодержащие брикеты с массовой долей легирующего элемента 30,3 %, 2,1...2,2 % С, не более 0,010 % S и не более 0,007 % P заваливали на подиум под металлическую часть шихты — обрызг стальной, близких по химическому составу к производимой марке. Порошковый металл выплавляли по действующей технологической инструкции без каких-либо отклонений. Доводку до заданного химического состава расплава стали проводили стандартными ферросплавами хрома ФХ800, молибдена ФМо60, ванадия ФВд75. Наиболее оптимальный расход брикетов для этого класса 50...120 кг/т стали. Растворение хрома из брикетов происходит практически одновременно со стальной частью шихты. Усвоение хрома расплавом стали составляет 92...95 %.

6 РАЗРАБОТКА МЕТОДА ОПРЕДЕЛЕНИЯ СТЕПЕНИ ВОССТАНОВЛЕНИЯ ТУГОПЛАВКИХ ЭЛЕМЕНТОВ ИЗ ОКСИДНОГО СЫРЬЯ

Основным технологическим критерием оценки качества металлизированного материала на основе тугоплавких элементов является остаточное содержание кислорода в продукте, т.е. степень его восстановления. Наличие повышенного содержания кислорода ограничивает сортамент сталей, которые можно выплавить с его применением, а повышение окислительного потенциала приводит к дополнительным потерям дорогостоящих легирующих элементов в результате угара. Поэтому для контроля основных технологических параметров производства металлизированных легирующих материалов необходимы данные о степени восстановления оксидов, определенные с высокой скоростью и достаточно высокой точностью. Для этого иногда требуется отбирать пробу непосредственно из печи по ходу процесса.

На основе проведенных исследований можно предложить метод контроля степени восстановления металлизированного сырья, который заключается в изготовлении проб-эталонов с разной степенью восстановления, проведения их химического анализа, рентгенографирования и нахождения отношения интегральных интенсивностей соответствующих интерференционных линий.

В случае с восстановлением оксида молибдена MoO_3 (рис. 5.1,а) и оксидного молибденового концентрата (рис. 5.5,а) четко прослеживается закономерность того, что интегральная интенсивность линий MoO_3 и Mo или Mo_2C зависит от температуры обработки и, следовательно, от степени восстановления молибденосодержащего оксидного сырья. Следовательно, для определения степени восстановления необходимо найти интегральные интенсивности линий с $d_{\text{Mo}} = 2,43 \text{ MoO}_3$ и с $d_{\text{Mo}} = 2,22 \text{ Mo}$ или $d_{\text{Mo}} = 2,28 \text{ Mo}_2\text{C}$.

В случае с восстановлением оксида WO_3 аналогично для сравнения выбраны линии соединений WO_2 и W или WC . Следовательно, для определения степени восстановления необходимо найти интегральные интенсивности линий с $d_{\text{W}} = 2,42 \text{ WO}_2$ и с $d_{\text{W}} = 2,23 \text{ W}$ или $1,92 \text{ WC}$ (рис. 5.2,а).

В случае с восстановлением оксида Cr_2O_3 аналогично для сравнения выбраны линии соединений Cr_2O_3 и Cr_7C_3 или Cr_{23}C_6 (рис. 5.3,а). Следовательно, для определения степени восстановления необходимо найти интегральные интенсивности линий с $d_{\text{Cr}} = 2,47$

Cr_2O_3 и с $d_{\text{Cr}} = 2,04 \text{ Cr}_7\text{C}_3$ или $d_{\text{Cr}} = 2,05 \text{ Cr}_{23}\text{C}_6$. В качестве альтернативного варианта можно выбрать линии с $d_{\text{Cr}} = 2,47 \text{ Cr}_2\text{O}_3$ и с $d_{\text{Cr}} = 2,12 \text{ Cr}_7\text{C}_3$ или $d_{\text{Cr}} = 2,17 \text{ Cr}_{23}\text{C}_6$.

В случае с восстановлением ангидрида ниобия Nb_2O_5 аналогично для сравнения выбраны линии соединений Nb_2O_5 и NbC . Следовательно, для определения степени восстановления необходимо найти интегральные интенсивности линий с $d_{\text{Nb}} = 3,124 \text{ Nb}_2\text{O}_5$ и с $d_{\text{Nb}} = 2,56 \text{ NbC}$.

В случае с восстановлением шеллитового концентрата аналогично для сравнения выбраны линии соединений CaWO_4 и WC . Следовательно, для определения степени восстановления необходимо найти интегральные интенсивности линий с $d_{\text{Ca}} = 1,84 \text{ CaWO}_4$ и с $d_{\text{Ca}} = 1,86 \text{ WC}$ (рис. 4.5,а).

После этого необходимо построить градуировочные зависимости IMoO_2/IMo (IMo_2C), $\text{IW}_2\text{O}_2/\text{IW}$ (IWC), $\text{ICr}_2\text{O}_3/\text{ICr}_7\text{C}_3$ ($\text{ICr}_{23}\text{C}_6$), $\text{INb}_2\text{O}_5/\text{INbC}$, $\text{ICaWO}_4/\text{IWC}$. После этого отбираются пробы контролируемого материала, подвергаются рентгенографированию и определяются отношения IMoO_2/IMo (IMo_2C), $\text{IW}_2\text{O}_2/\text{IW}$ (IWC), $\text{ICr}_2\text{O}_3/\text{ICr}_7\text{C}_3$ ($\text{ICr}_{23}\text{C}_6$), $\text{INb}_2\text{O}_5/\text{INbC}$, $\text{ICaWO}_4/\text{IWC}$. Затем по градуировочной зависимости устанавливается степень восстановления проб. При одинаковой кристаллической структуре контролируемых проб, т.е. при незначительном различии физического уширения интерференционных линий, вместо отношения интегральных интенсивностей можно аналогичным образом использовать максимальные интенсивности этих же линий.

Предложенные линии выбраны для контроля, так как имеют большую интенсивность, малочувствительны к микронапряжениям, которые появляются при измельчении проб, хорошо разделяются между собой и их брэгговские углы отличаются на несколько градусов, что сокращает время рентгенографирования.

Использование данного метода дало достаточно точные результаты определения степени восстановления, которые хорошо согласуются с проведенным комплексом исследований.

Приведенные результаты определения степени восстановления металлоксидного хромо-, ванадий- и ниобийсодержащего сырья, восстановленного углеродотермическим способом, отличаются высокой сходимостью с таковыми, полученными стандартным аналитическим способом [220,221].

7 НЕКОТОРЫЕ КИНЕТИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ВОССТАНОВЛЕНИЯ МОЛИБДЕНОВЫХ КОНЦЕНТРАТОВ

7.1 Кинетика процесса восстановления молибденовых концентратов водородом, твердым углеродом и комбинированным методом

Исследовали обожженный молибденовый концентрат марки КМо2, удовлетворяющий требованиям ТУ 14-5-88-77 и гидрометаллургической марки КМГ1 по ГОСТ 212-76. Химический состав концентратов приведен в табл. 7.1.

В качестве углеродистого восстановителя в экспериментах используется уголь древесный, выпускаемый промышленностью по ГОСТ 7657-74, следующего состава, %:

летучее вещества (V^c)	- 19,6;
зола (A^s)	- 4,5;
углерод общий ($C_{\text{общ}}$)	- 80,0;
углерод твердый ($C_{\text{тв}}$)	- 75,9.

Железосодержащим компонентом шихты служит железный порошок марки ПЖ2К следующего химического состава, %: Fe - 98,0; C - 0,12; Si - 0,10; S - 0,014; O₂ - 0,80; P - 0,017; остаток, нерастворенный в HCl - 0,30.

Перед приготовлением шихты определяли гранулометрический состав компонентов, который приведен в табл. 7.2.

В исследованиях процессов газового и комбинированного восстановления молибденовых концентратов использовали осушенный водород, подаваемый в систему из генератора водорода СГС-2-1 и конвертированный природный газ, который используется в цехе железного порошка Днепровского алюминиевого завода при производстве железной губки. Состав конвертированного газа следующий, % (объем): CO₂ - 9,2; CO - 13,1; CH₄ - 2,0; H₂ - 75,7; CO₂/CO - 0,7.

Скорость испарения триоксида молибдена в интервале температур 1073...1423 К исследована Гейзером [2]. Даже при малых скоростях потока газ-носителя скорости испарения чистой триоксида молибдена, полученные Файзером, достаточно высоки и возрастают

от 12 кг/(м²·час) при 1173 К до 109 кг/(м²·час) при 1373К. Наличие примесей в молибденовых огарках снижает абсолютную скорость испарения МоО₃, о чем свидетельствуют данные, полученные Дитцем [2]. Так, при температуре 1273К и скорости потока воздуха 2,3 м/с скорость испарения МоО₃ имеет величину от 10 до 20кг/(м²·час).

Таблица 7.1 - Химический состав молибденовых концентратов, принятых для лабораторных исследований

Марка концентрата	КМо1	КМо2
Содержание элементов, %		
Mo	55,1	56,73
O ₂	30	27,2
S	0,11	0,091
P	0,01	0,008
C	0,006	0,100
Cu	36	0,83
As	0,05	0,03
Sn	0,01	0,008
Sb	0,01	0,01
Bi	0,002	0,004
Zn	0,01	0,003
Pb	0,01	0,029
WO ₂	3	0,33
SiO ₂	0,5	7,09
Na ₂ O	0,8	-
CaO FeO MgO Al ₂ O ₃	ост.	ост.

Примечание. В концентратах определено содержание кислорода, связанного с молибденом; содержание меди в концентрате КМГ1 выше, чем предусмотрено требованиями ГОСТ 212-76 (не более 0,01%).

Летучесть технической триоксида молибдена (КМо), содержащей 82,7% МоО₃, исследовали на лабораторной печи СУОЛ-1-31/20М01. Навеску КМо /3,10⁻³ кг помещали в фарфоровую лодочку размерами 0,07×0,009×0,005м. лодочку устанавливали на 5 минут в

кварцевую трубку диаметром 0,021 м. Последняя находилась в печи, в которой поддерживалась заданная температура. Через трубку пропускали воздух с линейной скоростью 0,4 м/с. водочку с концентратом молибдена извлекали, охлаждали и взвешивали. Потери массы соответствуют количеству испарившейся MoO_3 .

Таблица 7.2 – Гранулометрический состав компонентов шихты

Материал	Содержание фракции, % ($\cdot 10^{-3}$)						
	+0,45	+0,2 5	+0,16	+0,10	+0,063	+0,056	-0,056
Гидрометаллургический молибденовый концентрат	-	6,0	3,5	12,5	51,0	5,0	22,0
Обоженный молибденовый концентрат	25,5	23,0	8,5	17,5	8,0	6,5	11,0
Железный порошок	-	18,0	36,0	31,0	7,0	4,0	4,0
Древесный уголь	18,0	22,5	16,5	12,0	18,5	5,0	7,5

Результаты проведенных опытов представлены на рис. 7.1. В пределах температур 1073...1273 К скорости испарения MoO_3 из концентрата хорошо укладывается на прямой. Эту зависимость можно выразить уравнением:

$$\lg v \left(\frac{\text{кг}}{\text{м}^2 \cdot \text{с}} \right) = \frac{862,85}{T} + 0,3247,$$

где T – температура, К.

Эти данные ниже полученных Файзером, так как им применялась чистая трехокись молибдена. Они также ниже приведенных Дитцлом, так как в настоящих опытах меньше скорость потока воздуха. Кроме того, огарки содержат меньше примесей, чем испытанный в ходе исследований концентрат.

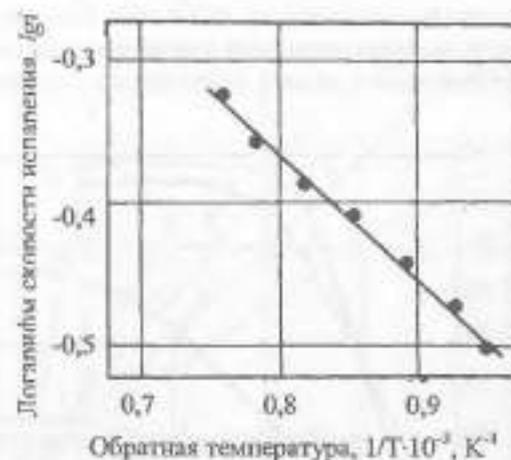


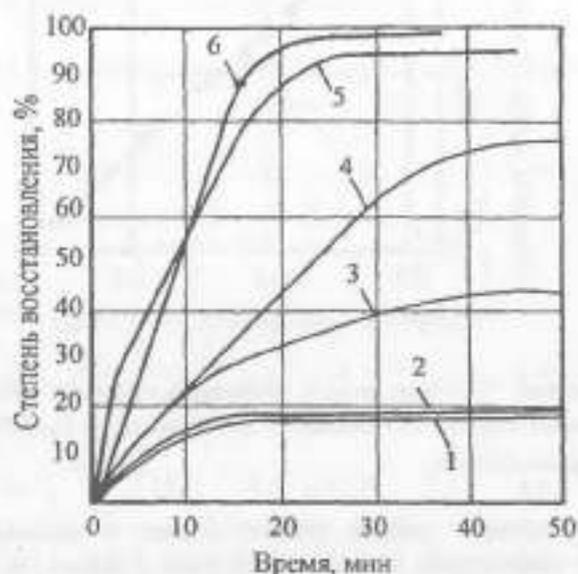
Рисунок 7.1 - Зависимость логарифма скорости испарения трехокиси молибдена из обожженного молибденового концентрата от обратной температуры

Приведенные данные свидетельствует о высокой летучести MoO_3 из концентрата; поэтому необходимо с целью уменьшения потерь молибдена добиваться максимального восстановления при относительно низких температурах.

Проведены исследования кинетики восстановления обожженного молибденового концентрата в интервале температур 723...1373 К, гидрометаллургического молибденового концентрата в интервале температур 1173...1373 К водородом. Кинетические кривые показаны на рис. 7.2, 7.3. Наименьшая степень восстановления MoO_3 – 18,4%, достигнута в случае восстановления обожженного концентрата при температуре 723 К в течение 50 минут. Незначительно повышается степень восстановления (19,1 %) при увеличении температуры до 873 К. При этих температурах процесс восстановления заканчивается при нековном переходе MoO_3 и MoO_2 .

Установлена кажущаяся температура начала водородного восстановления обожженного молибденового концентрата, которая рав-

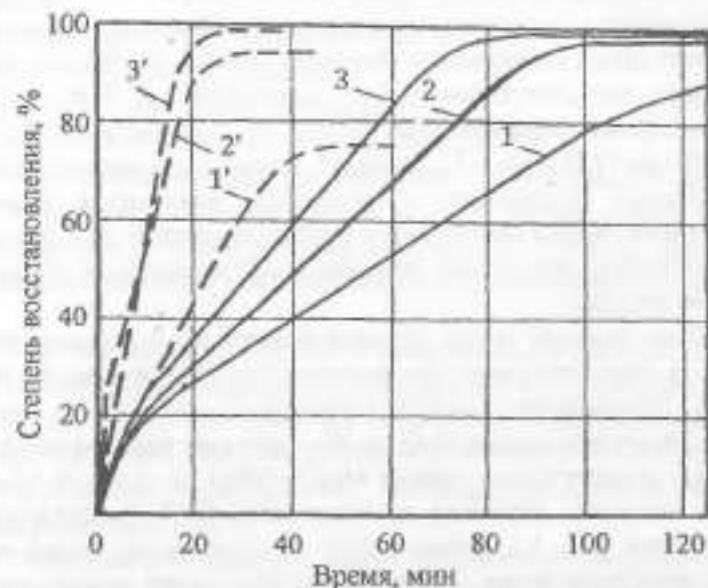
на 723 К. Восстановление чистой трехокиси молибдена сухим водородом начинается при температуре 663 К [2]. Наличие оксидных примесей кремния, кальция, алюминия в количестве 14...16 % сменяет процесс восстановления в область более высоких температур.



Расход водорода $- 2,5 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3/\text{с}$. Линейная скорость потока $- 0,354 \text{ м/с}$. 1 – 723 К; 2 – 873 К; 3 – 1023 К; 4 – 1173 К; 5 – 1273 К; 6 – 1373 К.

Рисунок 7.2 – Кинетика восстановления обожженного молибденового концентрата водородом

При температурах 1023 и 1173 К и восстановлении в течение 50 минут достигнутая степень восстановления составила 43,4 и 76,5 % соответственно. На процесс восстановления оксидов молибдена существенное влияние оказывает влажность водорода. Как указывается в работе [2], температуры начала восстановления и температуры, отвечающие завершению первой стадии и полному восстановлению в потоке сухого водорода примерно на 120 градусов ниже, чем в водороде с влажностью 3 %.

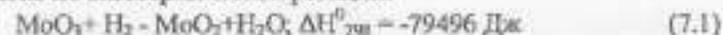


Расход водорода $- 2,5 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3/\text{с}$. Линейная скорость потока $- 0,354 \text{ м/с}$. 1 – 1173 К; 2 – 1273 К; 3 – 1373 К; 1' – 1173 К; 2' – 1273 К; 3' – 1373 К.

Рисунок 7.3 – Кинетика восстановления молибденового концентрата водородом

В настоящих исследованиях созданы условия, предотвращающие насыщение водорода парами воды. Линейная скорость потока водорода 0,364 м/с обеспечивает в зоне реакции следы влаги.

По данным работ [2, 72] восстановление MoO_3 до MoO_2 протекает легко по экзотермической реакции:



При температуре 1023 К через 30 минут степень восстановления обожженного концентрата достигла 40 %, а при температуре 1173 К – 64 %. В начальный период наивысшая скорость восстановления достигнута при 1273 К. Несколько ниже скорость восстановления наблюдалась в случае восстановления KMnO_4 при температуре 1373 К.

Степень восстановления 33 % достигнута по истечении 6 минут. Различие скоростей восстановления в данном случае можно объяснить образованием газоплотного поверхностного блок-слоя, который затрудняет обмен газообразных продуктов реакции и водорода. Через 10 минут при достижении степени восстановления 55 % скорости восстановления выравниваются, а затем при температуре 1373 К выше, чем при 1273 К (рис. 7.2, кривые 5, 6). Более высокая температура способствует разрушению поверхностной газоплотной корочки, улучшению обмена газообразных продуктов реакции и водорода, а следовательно, увеличению скорости восстановления на последних стадиях реакции.

Более трудным этапом процесса является восстановление MoO_2 до Mo , которое протекает с поглощением большого количества тепла [2, 72]. Исследования фазовых превращений показали, что восстановление низшего оксида MoO_2 до Mo , протекает через стадию образования промежуточного оксида Mo_2O_3 ($\text{MoO}_{1,50}$), который обнаружен в продуктах неполного восстановления (76,5 %) обожженного концентрата (рис. 7.2, кривая 4). При восстановлении чистой трехоксида молибдена авторы работы [72] не обнаружили оксидов, состав которых лежит в интервале $\text{MoO}_2 \dots \text{Mo}$. Наличие примесей в молибденовом концентрате существенно повышает температуру начала взаимодействия водорода с концентратом. Так, степень восстановления концентрата 94,1 % достигнута при температуре 1273 К за 30 минут, при температуре 1373 К за это же время 99,3 %, а отличие от чистой трехоксида молибдена, температура полного восстановления которой равна 943 К [2].

Процесс восстановления неподвижного слоя $\text{MoO}_2 \dots \text{Mo}$ состоит из двух стадий. Первая стадия восстановления концентрата выражается линейной зависимостью P_t/P_0 по времени восстановления:

$$\frac{P_t}{P_0} = -K_1 t + 1$$

где P_0 – начальная масса молибденового порошка;

P_t – вес порошка через время t .

Константа скорости второй стадии восстановления водородом описывается уравнением [72]:

$$K = A e^{-\frac{E}{RT}}$$

где A – предэкспоненциальный множитель;

E – энергия активации, Дж/моль;

R – Универсальная газовая постоянная;

T – абсолютная температура восстановления, К.

Кинетические кривые восстановления молибденовых концентратов водородом свидетельствуют о том, что первая стадия восстановления $\text{MoO}_3 - \text{MoO}_2$ описывается уравнением прямой, затем при восстановлении $\text{MoO}_2 - \text{Mo}$ развивается по экспоненциальному закону.

При температурах, близких и применяемым в практике получении молибдена, константа равновесия реакции восстановления $\text{MoO}_3 - \text{MoO}_2$ водородом увеличивается с температурой сравнительно медленно, что является следствием небольшого теплового эффекта [72]. Так, в интервала температур 900...1400 К константа равновесия увеличивается с 0,09 до 0,35.

Авторами работы [195], которые исследовали восстановление порошка MoO_2 водородом в интервале температур 806-1083К, установлено численное значение энергии активации, равнос $7,45 \cdot 10^4$ Дж/моль.

По экспериментально полученным значениям константы скорости восстановления при различных температурах можно вычислить энергию активации. Значения кажущейся энергии активации процесса восстановления молибденовых концентратов, рассчитанные по данным рис.7.3, соответственно равны (степень восстановления 80 %):

- для обожженного концентрата – $10,71 \cdot 10^3$ Дж/моль;

- для гидрометаллургического – $11,96 \cdot 10^3$ Дж/моль.

Различие значений энергии активации объясняется различием составов восстанавливаемых материалов.

Если сравнить кинетику восстановления гидрометаллургического и обожженного молибденовых концентратов водородом в интервале температур 1173...1373 К (рис. 7.3, кривые 1-1', 2-2', 3-3'), то видно, что суммарная скорость восстановления трехоксида молибдена в обожженном концентрате примерно в три раза выше, чем в гидрометал-

дургическом. Это объясняется тем, что крупность обожженного концентрата выше, чем гидрометаллургического, следовательно, при восстановлении обожженного концентрата наблюдается лучшие условия для газообмена между восстановителем и продуктами реакции. Гидрометаллургический концентрат содержит большую часть мелких фракций (табл. 7.2), которые создают более компактную (плотную) структуру холодного порошка, что снижает его газопроницаемость.

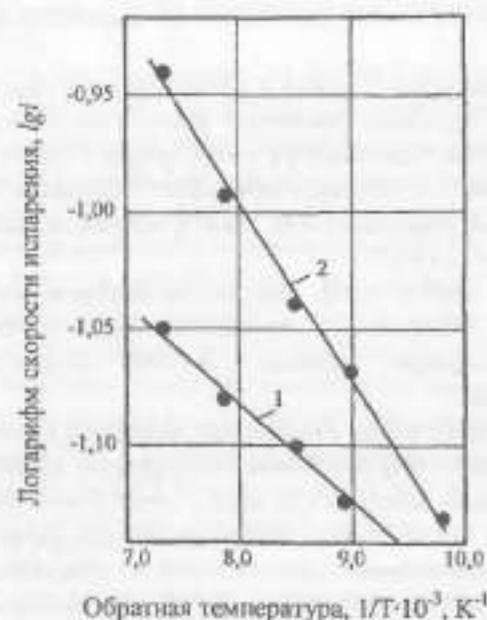


Рисунок 7.4 – Температурная зависимость логарифма скорости восстановления гидрометаллургического (1) и обожженного (2) молибденового концентратов водородом

При попадании порошка в зону высоких температур вследствие большего теплового эффекта на стадиях превращения высшего оксида до MoO_2 ($\Delta H_{200}^\circ = -79496 Дж$) возможно оплавление частично восстановленной трехокиси с образованием непроницаемой для газа корочки

ка [2]. Газоплотный поверхностный слой образца смещает реакцию восстановления MoO_3 до Mo из кинетической области в диффузионную.

При введении в состав шихты компонентов, увеличивающих пористость порошка трехокиси молибдена, скорость восстановления гидрометаллургического концентрате водородом может быть увеличена.

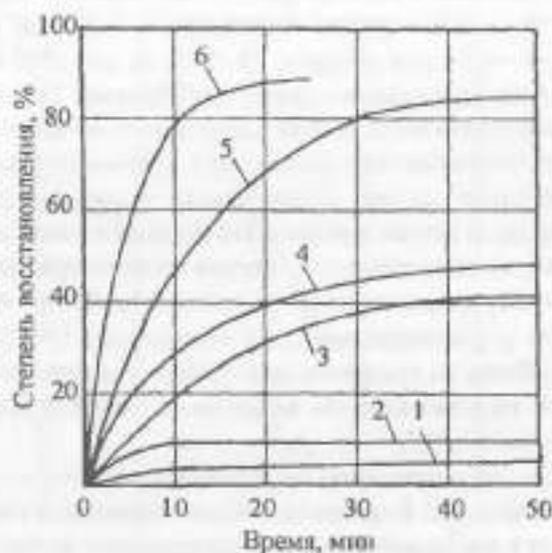
Процесс восстановления концентрата характеризуется высокими потерями молибдена в газовую фазу в виде возгонов MoO_3 , причем, потери уменьшаются с ростом температуры. Если при температуре 723 К потеря молибдена достигли 10,18 %, то при 1373 К снизилась до 1,12 %. При относительно низких температурах 723...1023 К процесс восстановления MoO_3 до MoO_2 протекает с низкими скоростями, что создает благоприятные условия для сублимации частиц MoO_3 , которые образуют летучие стекловидные полимеры [30]. Высокая скорость газового потока способствует быстрому уносу возгоняемых частиц MoO_3 из зоны реакции. С ростом температуры снижается содержание MoO_3 в концентрате и увеличивается MoO_2 , который, как известно, не возгоняется даже при температуре 1373 К. Величина потеря молибдена из трехокиси при нагреве в интервале температур 723...1373 К значительно выше полученных значений при восстановлении концентрата [2].

В ходе восстановления гидрометаллургического концентрата при температуре 1373 К потеря молибдена примерно в пять раз выше (5,91 %) чем в аналогичном случае с обожженным концентратом, что связано с низкой скоростью перехода MoO_3 в MoO_2 и высокой скоростью газового потока над образцом.

Проведенные опыты по восстановлению обожженного молибденового концентрата древесным углем при стехиометрическом соотношении кислорода и углерода в шихте ($O/C = 1,33$) в температурном интервале 723...1373 К. В качестве газа-носителя в лаборатории применен аргон, подаваемый в систему с линейной скоростью 0,189 м/с.

Учитывая, что исследуемый концентрат содержит повышенное количество (14...16 %) термодинамически трудновосстанавливаемых оксидов кремния, кальция и магния процесс восстановления MoO_3 до Mo протекает при более высоких температурах, чем чистый MoO_3 .

Так, при температурах 723 и 873 К степень восстановления за 50 минут не превысила 5,14 и 9,56 % соответственно. Процесс металлизации прекратился, когда лишь незначительная часть MoO_3 восстановилась до MoO_2 . Полное восстановление до MoO_2 в концентрате происходит при температуре 1023 К и выше, когда достигнутая степень восстановления составила 41,17 %, а при температуре 1173 К – 48,52 % (рис. 7.5, кривые 3, 4). Наиболее высокая степень восстановления 88,97 % достигнута при температуре 1373 К за 23 минуты.



$\text{O/C} = 1,33$. Линейная скорость газа-носителя – 0,189 м/с. 1 – 723 К; 2 – 873 К; 3 – 1023 К; 4 – 1173 К; 5 – 1273 К; 6 – 1373 К.

Рисунок 7.5 - Кинетика восстановления обожженного молибденового концентрата древесным углем при отношении

При относительно высоких температурах 1273...1373 К скорость восстановления увеличивается, о чем свидетельствует отсутствие потерь молибдена в газовую фазу при этих температурах. Выход по молибдену в этих опытах составил 100 %, в то время как при восстановлении в интервале температур 723...1173 К потери молиб-

дена колебались в пределах 3,33...4,17 %. Эти потери примерно в два раза ниже, чем при восстановлении обожженного концентрата водородом при 1273...1373 К. Положительно сказалось на снижении потерь молибдена и уменьшение линейной скорости газового потока в реакторе от 0,354 до 0,189 м/с.

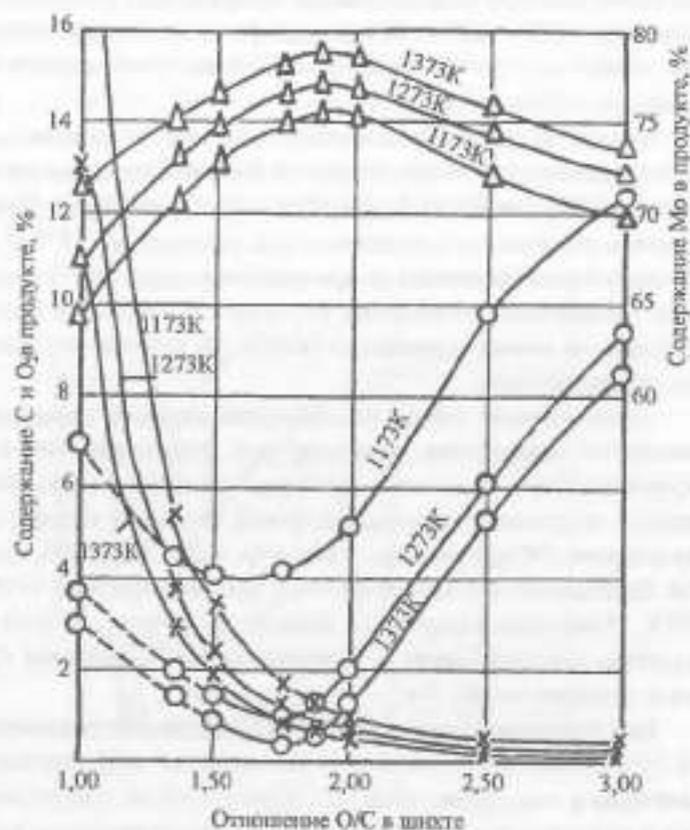
Анализ продуктов углеродического восстановления молибденового концентрата свидетельствует о том, что в составе шихты с отношением O/C равным 1,33; имеется избыток углерода. При восстановлении обожженного концентрата при температуре 1373 К остаточное содержание кислорода в продукте составило 3,0 %, углерода – 5,9 %. Повышенное содержание углерода и кислорода в легирующем материале на основе молибдена снижает его качество и ограничивает область применения.

Очень важным этапом исследований являлось определение оптимального содержания углеродистого восстановителя в шихте, обеспечивающего получение продукта с низким содержанием кислорода и углерода. В ходе исследований испытаны составы шихты с отношением $\text{O/C}_{\text{общ}}$ равным: 1,00; 1,33; 1,50; 1,75; 1,33; 2,00; 2,50; 3,00. Восстановление осуществлялось при температурах 1173, 1273 и 1373 К. Изменение содержания кислорода, углерода и молибдена в продуктах восстановления в зависимости от отношения $\text{O/C}_{\text{общ}}$ в шихте показано на рис. 7.6.

Как указывают авторы работы [72], метод восстановления оксидов тугоплавких металлов углеродом является эффективным и экономичным в том случае, если нет ограничений по содержанию углерода в металле или созданы условия по предотвращению его науглероживания.

Как видно из рис. 7.6, существует область оптимального соотношения кислорода и углерода в шихте, которая находится в пределах 1,50...2,00, что позволяет получить продукт с относительно низким содержанием углерода и кислорода при высоком содержании молибдена.

С превышением содержания углерода в металлизированном продукте суммарная скорость его взаимодействия с водородом увеличивается, что и приводит к резкому уменьшению массы навески в процессе анализа. Исходя из выше изложенных положений, на рис. 7.6



O-O-O – кислород, X-X-X – углерод; Δ-Δ-Δ – молибден.

Рисунок 7.6 – Зависимость содержания кислорода, углерода и молибдена в восстановленном продукте от соотношения кислорода и углерода в шихте.

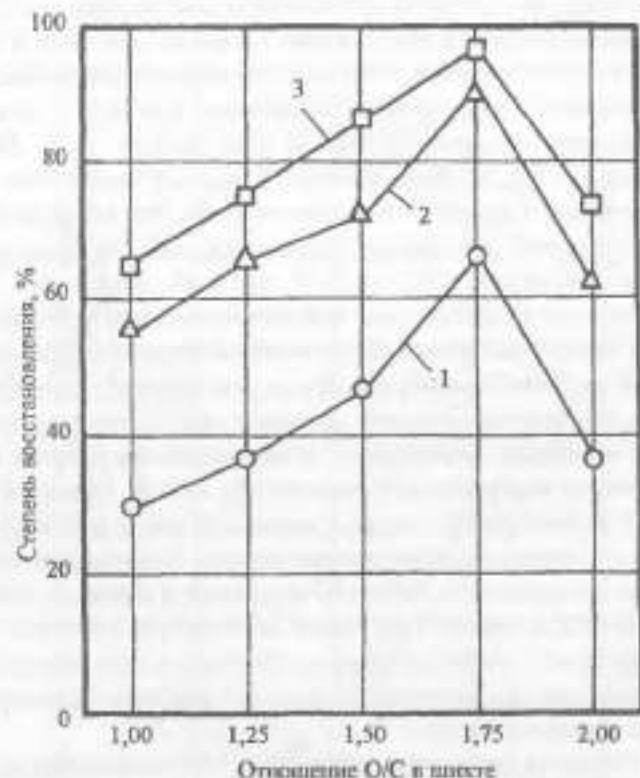
кривые изменения содержания углерода в полученном продукте при O/C в исходной шихте ниже 1,75 представлены линиями и отражает, в основном, убыль углерода при проведении химического анализа. К сожалению, в настоящее время разделить суммарный процесс удале-

ния кислорода и углерода на частные звенья не удается. Приведенные экспериментальные данные на рис. 7.6 показывают, что в металлизированном продукте весьма отчетливо наблюдается понижение содержания кислорода и увеличение содержания углерода в продукте при уменьшении соотношения O/C от 3,00 до 1,83...1,75. Дальнейшее уменьшение O/C в шихте приводит к резкому повышению содержания углерода в продукте. Следует отметить, что кажущееся повышение содержания кислорода в восстановленном продукте при уменьшении отношения O/C от 1,75 до 1,00 связано не с физико-химическими особенностями восстановления MoO_3 твердый углеродом, а с несовершенством существующей методики определения кислорода в губчатой молибдене при весьма высокой содержании в нем углерода. По существующей методике содержание кислорода в губчатом молибдене определяется путем обработки навески материала осушенным водородом при температуре 1173 К. Известно [222], что при этой температуре водород взаимодействует еще весьма эффективно с углеродом с образованием метана. Естественно, что при выдержке углеродистого губчатого молибдена в водороде при температуре 1173 К в течение трех часов из продукта удаляется не только кислород, но и частично углерод. Поэтому потеря массы продукта, определенная при химическом анализе, относится к суммарной потере кислорода и углерода.

Учитывая требования к губчатому ферромolibдену по содержанию углерода и кислорода, можно считать на основании полученных результатов, что оптимальное значение O/C в исходной шихте должно находиться в пределах 1,50...2,00.

Практический интерес представляет влияние крупности углеродистого восстановителя на кинетику восстановления молибденового концентрата. В опытах использовали обожженный концентрат и древесный уголь, разделенный на четыре фракционные составляющие, $m \cdot 10^{-3}$: 1 - +063; 2 - -063 +0,20; 3 - -020 +0056; 4 - -0056.

Влияние соотношения кислорода и углерода O/C в шихте на кинетику прямого восстановления обожженного молибденового концентрата при температуре 1373 К приведено на рис. 7.7.



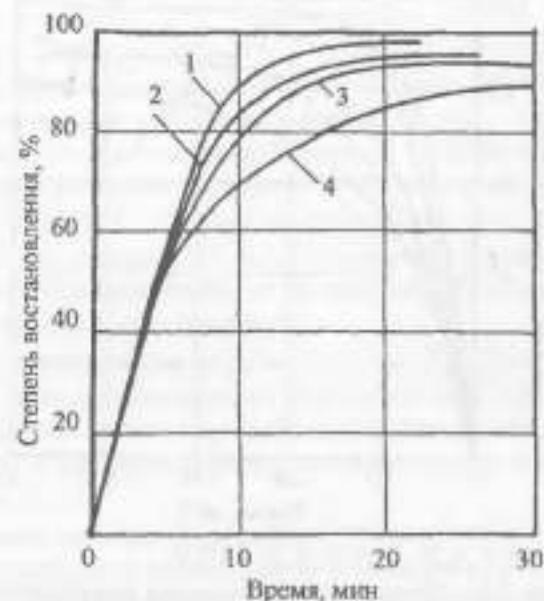
Время восстановления: 1 - 4 мин., 2 - 8 мин., 3 - 12 мин.

Рисунок 7.7 - Влияние соотношения кислорода и углерода O/C в шихте на кинетику прямого восстановления обожженного молибденового концентрата при температуре 1373 К.

Кинетические кривые восстановления обожженного молибденового концентрата древесным углем различного фракционного состава приведены на рис.7.8.

В начальный период восстановления концентрата, когда идет преимущественное восстановление MoO_3 до MoO_2 , скорость процесса не зависит от крупности углеродистого восстановителя. При удалении примерно половины кислорода, как и следовало ожидать, самая

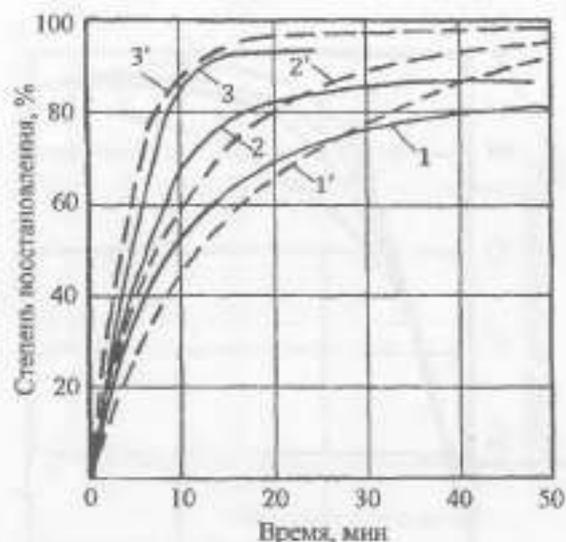
высокая скорость восстановления наблюдается в случае применения углеродистого восстановителя высокой степени помола -0056. При тщательном перебивании концентрата с тонкодисперсным восстановителем обеспечивается хороший контакт реагентов и, следовательно, высокая скорость восстановления. Самая низкая скорость восстановления концентрата наблюдалась в опытах, когда применили древесный уголь в шихте.



Температура - 1373 К. Отношение O/C в шихте - 1,83. Линейная скорость потока защитного газа - 0,189 м/с. Фракционный состав древесного угля ($m \cdot 10^{-3}$): 1 - - 0056; 2 - 020 + 0056; 3 - - 063 + 020; 4 - +063 + 003. Скорости восстановления в первом и во втором случаях отмечались более, чем в два раза.

Рисунок 7.8 - Влияние крупности углеродистого восстановителя на кинетику восстановления обожженного молибденового концентрата

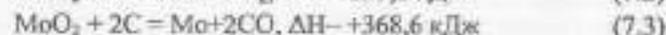
Исследованы особенности прямого восстановления обожженного и гидрометаллургического молибденовых концентратов древесным углем с отношением $O/C_{обж}$ в шихте, равным 1,83, при температурах 1173, 1273 и 1373 К. Результаты опытов приведены на рис. 7.9. Повышение температуры на 100 градусов увеличивает скорость восстановления на всех стадиях примерно в два раза.



1, 1' - 1173 К; 2, 2' - 1273 К; 3, 3' - 1373 К.

Рисунок 7.9 — Кинетика восстановления молибденовых концентратов древесным углем при соотношении кислорода и углерода в шихте, равном 1,83: обожженного и гидрометаллургического

Первый период процесса, когда удаляется третья часть кислорода (MoO_3 до MoO_2), протекает с наибольшей скоростью. Содержание CO_2 в газовой фазе снижается, а CO растет. Вторая стадия восстановления (двуокиси молибдена до молибдена) протекает со значительным поглощением тепла:



Для последней реакции зависимость энергии Гиббса от температуры описывается уравнением:

$$\Delta G_{298}^0 = +362753 + 19,31G - 408,8T, \text{ Дж} \quad (7.4)$$

Достигнутая за 25 минут степень восстановления обожженного концентрата при температуре 1373 К составила 93,4 %, гидрометаллургического — 97,6 %. Разность скоростей восстановления двух видов концентратов связана с различным фракционным составом их, что особенно показательно при удалении кислорода, когда концентрация его менее 5 %. Более высокая степень помола гидрометаллургического концентрата обеспечивает лучший контакт оксидов молибдена и восстановителя, что обеспечивает более высокую скорость в сравнении с обожженным концентратом.

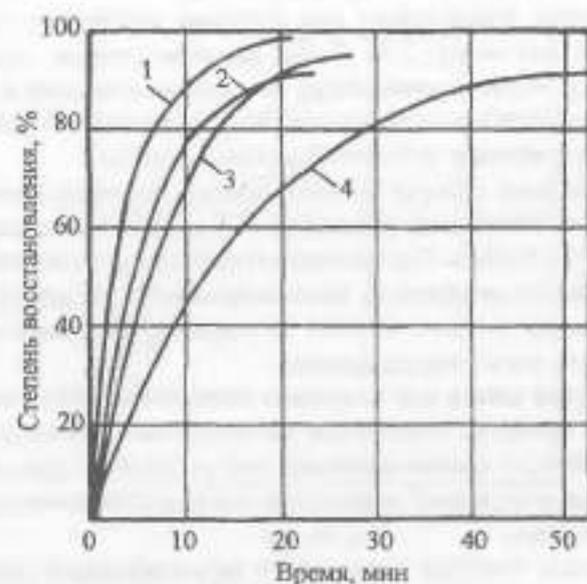
Наивысшая степень восстановления гидрометаллургического концентрата в интервале температур 1173...1373 К колебалась в пределах 96,13...97,60 %. Это свидетельствует о том, что на качество металлизированного продукта из этого концентрата температура восстановления существенного влияния не оказывает. В данном случае основную роль играет фактор времени.

Известна шихта для получения металлизированных молибденосодержащих брикетов, содержащая молибденовый концентрат, в качестве связующего каменноугольный пек, твердый углеродистый восстановитель и железный порошок. В шихте восстановителем служит древесный уголь.

С целью изучения возможности интенсификации углетермического восстановления молибденового концентрата проведены опыты, в которых предусматривалось определить влияние углеродистого восстановителя на скорость восстановления технической трехокиси молибдена. Испытаны составы шихт с применением связистого железа марки СЖ-30, древесного угля с железным порошком (искусственная смесь СЖ-30), сажи ТГМ-33 и для сравнения — древесного угля. Концентрация твердого восстановителя, в шихтах соответствовала стехиометрическому соотношению кислорода и углерода ($O/C = 1,33$).

На рис. 7.10 показана кинетика восстановления молибденового концентрата различными углеродистыми восстановителями при температуре 1373 К. Как видно из рисунка, наибольшая скорость восста-

новления наблюдается в случае применения сажистого железа СЖ-30, наименьшая - сажи ТГМ-33. Высокая восстановительная способность сажистого железа обусловлена тем, что углерод в нем частично связан в железоуглеродистые растворы и карбиды. Косвенным подтверждением этого могут служить опыты по восстановлению концентрата смеси древесного угля и железного порошка, отвечающей



Температура восстановления - 1373 К. Отношение О/С в пихте - 1,33. 1 - сажистое железо марки СЖ-30; 2 - древесный уголь; 3 - древесный уголь и железный порошок (искусственная смесь СЖ-30); 4 - сажи ТГМ-33.

Рисунок 7.10 - Кинетика восстановления обожженного молибденового концентрата различными углеродистыми восстановителями.

по своему составу СЖ-30 (рис 7.10, кривая 3). В этом случае скорость восстановления на всех этапах процесса оказывается гораздо меньшей, чем таковая в процессе восстановления молибденового концентрата сажистым железом. На поверхности сажистого железа локали-

зуется активные центры, на которых значительно облегчается активированная адсорбция двуокиси углерода с образованием кето- и кетонных комплексов, а энергия связи этих комплексов с решеткой углерода в присутствии карбидов, очевидно, значительно снижается [224].

Наличие значительных количеств минеральных примесей в древесном угле (более 20 %) и высокая активность сажистого железа оказывает положительное влияние не только на реакцию газификации углерода и реакцию косвенного восстановления, но и приводит к разбуханию и разрыхлению образца. В этих условиях значительно облегчается транспорт газа через слой восстановленного металла.

При восстановлении трехокиси молибдена углеродом сажистого железа протекают процессы взаимодействия восстановленного молибдена с металлическим железом с образованием твердого раствора молибдена в железе- и/или интерметаллических соединений. В системе железо-молибден имеется широкая область твердых растворов молибдена и железе, в молибдене - интерметаллоидов. Наиболее достоверными соединениями является Mo_2Fe_3 (53,4 % Mo и 46,6 % Fe) Mo_6Fe_7 (59,6 % Mo и 40,4 % Fe). Поэтому при температурах восстановления вахты с сажистым железом образуются растворы и интерметаллические соединения по реакциям:



Реакции (7.5), (7.6) и (7.7) приводит к снижению активности молибдена, что в свою очередь обеспечивает снижение температуры начала восстановления MoO_3 (MoO_2).

Понижение температур начала восстановления имеет важное значение, поскольку твердый оксид MoO_3 обладает высокой упругостью паров, что подтверждается приведенными ниже данными:

Температура, К	873	923	973	983
Давление, Па	$2,22 \cdot 10^1$	9,985	41,863	69,060

При температуре 1068 К MoO_3 плавится, а, следовательно, увеличивается и давление пара над жидкой MoO_3 . Поэтому понижение температуры восстановления MoO_3 в случае применения указанной

шихты уменьшает потери MoO_3 через испарение и повышает полезное использование молибдена.

В лабораторных условиях была произведена качественная оценка преимуществ применения шихты с сажаемым железом перед аналогичными шихтами с другими углеродистыми материалами. Результаты исследования приведены в табл. 7.3.

Таблица 7.3 – Основные показатели восстановления обожженного молибденового концентрата различными углеродистыми восстановителями при 1373 К

№ п/п	Углеродистый восстановитель	Время 90-% ного восстановления КМо, мин	Степень восстановления за 10 мин, %	Содержание СО в газе при степени восстановления 60, 70, 80 %
1	Сажаемое железо марки СЖ-30	11-12	89	70 73 74
2	Древесный уголь	20-22	76	62 65 68
3	Смесь древесного угля с железным порошком	18-20	68	48 56 63
4	Сажа ТГМ-33	42-45	45	6 10 18

Приведенные результаты показывают, что при введении в шихту сажаемого железа вместо древесного угля и железного порошка можно повысить производительность печи на 16...25 % за счет повышения скорости восстановления.

На основании полутемных данных испытаны составы шихт с различным содержанием сажаемого железа, шихту брикетировали на связке из каменноугольного пека. Навеску восстанавливали в печи при температуре 1373 К. Граночные составы шихты рассчитаны на основании O/C , равно 1,33.

Результаты лабораторных исследований позволили разработать и рекомендовать в производство шихту для получения металлизированных молибденосодержащих брикетов, повышавших производительность процесса восстановления, которая в качестве твердого углеродистого восстановителя и железного порошка содержит сажаемое железо при следующем соотношении компонентов, вес. %:

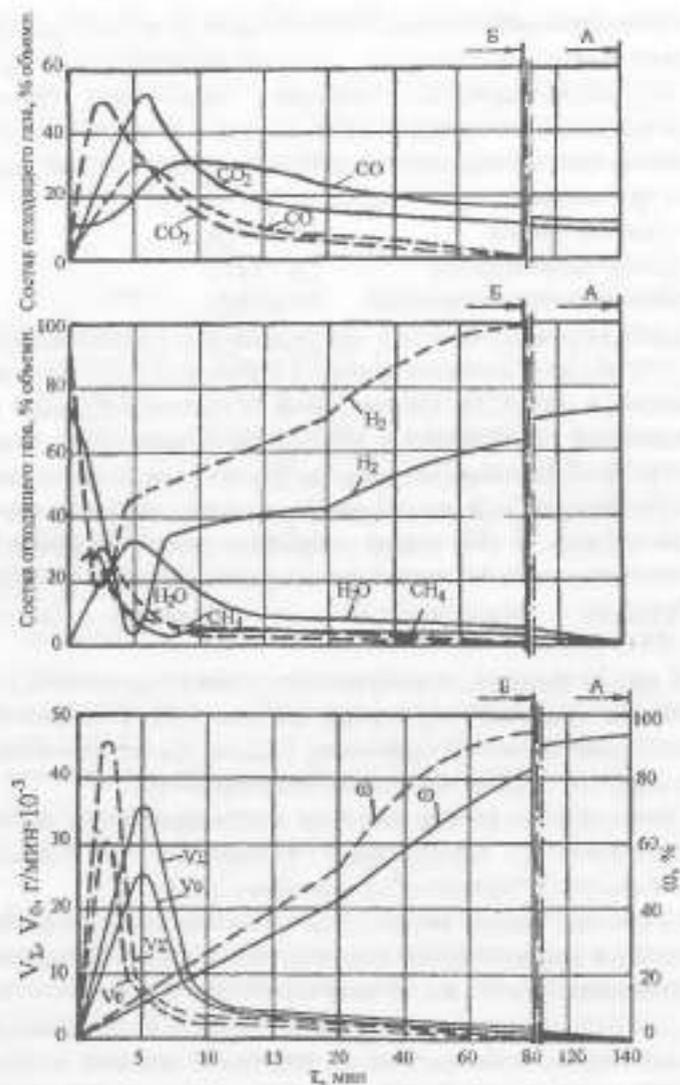
- сажаемое железо 16,0...47,8;
- каменноугольный пек 7,5...14,6;
- молибденовый концентрат остальное.

Комбинированный метод восстановления молибденовых концентратов является наиболее сложным видом восстановления из рассмотренных в работе, так как рассчитан на участие в реакциях удаления кислорода газообразных и твердых восстановителей. Данные о скорости комбинированного восстановления концентратов необходимы для практической реализации технологии получения губчатого ферромolibдена. С этой целью проведены опыты по совместному восстановлению молибденовых концентратов твердым углеродом и газообразным восстановителем в интервале температур 1173...1373 К.

В шихте твердым восстановителем служил древесный уголь с отношением кислорода к углероду, равным 1,83. В качестве газообразного восстановителя применяли в одном случае осушенный водород, а другом - конвертированный природный газ.

Сравнительные кривые кинетики комбинированного восстановления обожженного молибденового концентрата при температуре 1373 К и состава отходящего газа приведены на рис. 7.11.

Из рисунка видно, что скорость восстановления концентрата с применением водорода более высокая, чем, в случае использования конвертированного газа, и к 20 минуте разность между ними достигла примерно 20 %. В начальный период, в реакциях восстановления оксидов молибдена активное участие принимает водород. Концентрация пара воды в отходящем газе резко возрастает и достигает 31...34 %, а затем снижается. Однако основная часть кислорода удаляется за счет взаимодействия углерода древесного угля с оксидами молибдена. Количество трехоксида молибдена, восстановленной



Восстановитель: А – конвертированный природный газ; Б - осушенный водород. Отношение O/C в шихте – 1,83.

Рисунок 7.11 – Кинетика комбинированного восстановления обожженного молибденового концентрата

водородом, составляет 19,5 %, а случае применения конвертированного природного газа – 17,5 %.

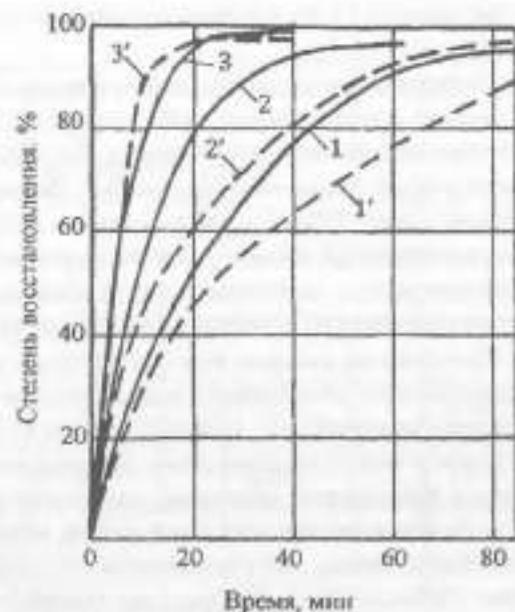
При комбинированном восстановлении с применением водорода достигнутая степень восстановления при температуре 1373 К составила 99,3 % с применением конвертированного газа – 97,6 %.

Комбинированный метод восстановления обеспечивает более высокую скорость восстановления, чем в случае раздельного восстановления концентрата древесным углем и водородом.

Влияние температуры на кинетику восстановления обожженного и гидрометаллургического молибденовых концентратов показано на рис. 7.12. Как видно из рисунка, при температурах 1173 и 1273 К скорость восстановления обожженного концентрата на всех стадиях выше, чем гидрометаллургического. При температуре 1373 К в начальный период скорости восстановления обоих концентратов совпадают, в конце процесса наблюдалось некоторое увеличение скорости восстановления гидрометаллургического концентрата, который имел более высокую степень помола, чем обожженный. Достигнутая степень восстановления обобщенного концентрата при температуре 1373 К за время 38 минут составила 99,3 %, гидрометаллургического – 98,06 %.

Установлено влияние добавок железного порошка на кинетику комбинированного восстановления обожженного молибденового концентрата древесным углем и водородом при температуре 1373 К. Для исследований подготовлены шихты с железным порошком, концентрации которого колебалась в пределах от 5 до 30 %. Кинетические кривые восстановления приведены на рис. 7.13.

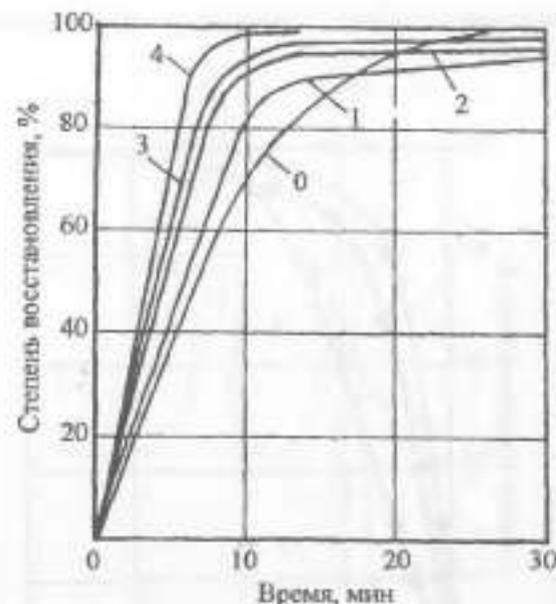
С увеличением содержания железного порошка в шихте скорость восстановления концентрата увеличивается. Добавки железного порошка в количестве 30 % позволяют увеличить скорость восстановления технического трехокси молибдена более чем в два раза по сравнению с шихтой без железного порошка. Добавки железного порошка препятствуют процессам спекания восстанавливаемого продукта, способствуют формированию более пористой структуры, а также образованию интерметаллидов и твердых растворов, увеличению температуры за счет высокой теплопроводности железного порошка.



1, 1'- 1173 К; 2, 2'- 1273 К; 3, 3'- 1373 К.

Рисунок 7.12 – Кинетика комбинированного восстановления молибденовых концентратов древесным углем и водородом (обожженного – 1...3, гидрометаллургического – 1'...3')

При удалении последних порций кислорода наблюдается резкое снижение скорости восстановления (при достижении более 80 % степени восстановления) в опытах с добавками железа в шихту, а в опыте без железного порошка она несколько выше. Это связано с тем, что высокая скорость восстановления способствует образованию газонепроницаемого поверхностного слоя из металлизированной трехоксида молибдена, который снижает скорость газообмена и смещает процесс восстановления в диффузионную область [2].



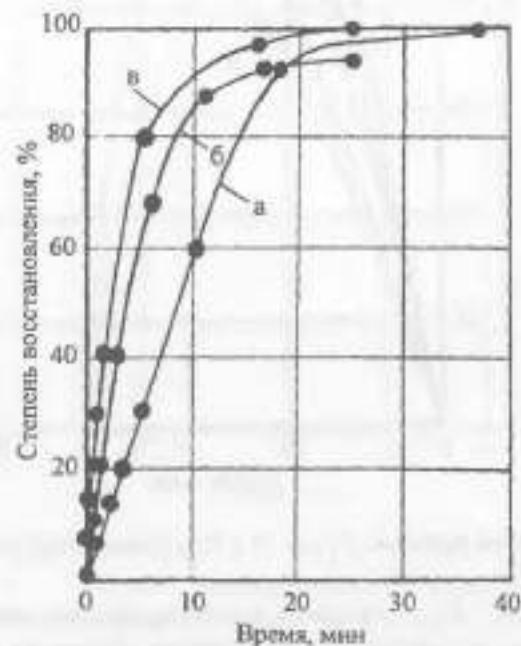
Железный порошок, % вес.: 0 – без добавок железа; 1 – 5; 2 – 10; 3 – 20; 4 – 30.

Рисунок 7.13 – Кинетика комбинированного восстановления обожженного молибденового концентрата водородом и древесным углем с добавками железного порошка.

С целью изучения фазовых превращений при восстановлении обожженного молибденового концентрата водородом, древесным углем и комбинированным методом проведены опыты по восстановлению образцов в изотермическом режиме при температуре 1373 К. Кинетические кривые приведены на рис. 7.14. Опыты прерывали и получали продукт с различной степенью восстановления.

Рентгенофазовый анализ отобранных проб выполнен на рентгеновском дифрактометре в излучения мелного катода. На рис. 7.15, 7.16, 7.17 изображены участки дифрактограмм исследованных проб концентрата с различной степенью восстановления, наиболее харак-

терно отражающие фазовые превращения при различных способах восстановления.



Температура восстановления — 1373 К. Точки на кривых соответствует степени восстановления полученных образцов. Метод восстановления: а — водородом; б — древесным углем; в — комбинированный.

Рисунок 7.14 - Кинетика восстановления обожженного молибденового концентрата

В исходном концентрате основная часть молибдена соединена с кислородом в оксид MoO_3 и незначительная часть (5...10 %) — в Mo_8O_{23} ($\text{MoO}_{2.88}$) и MoO_2 .

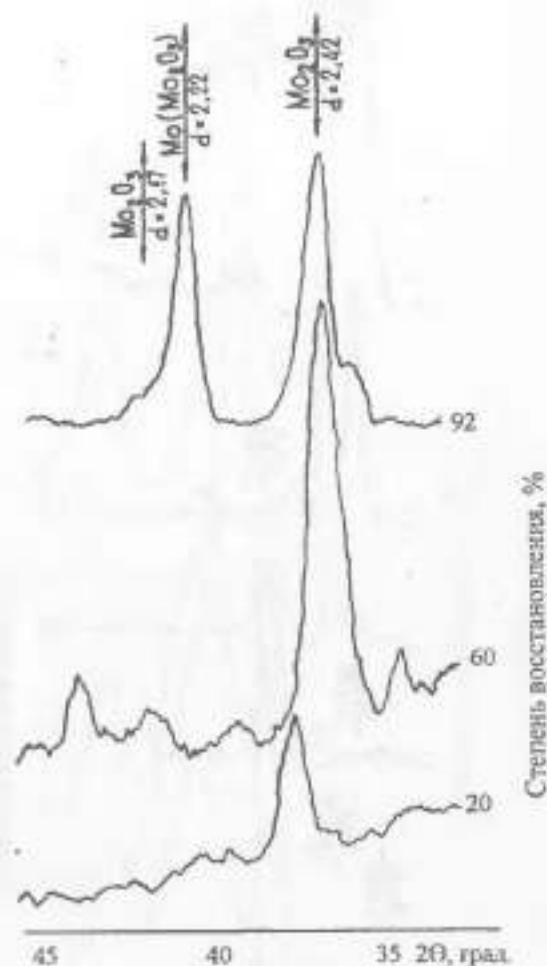


Рисунок 7.15 — Участки дифрактограмм, исследованных проб обожженного молибденового концентрате при восстановлении его водородом

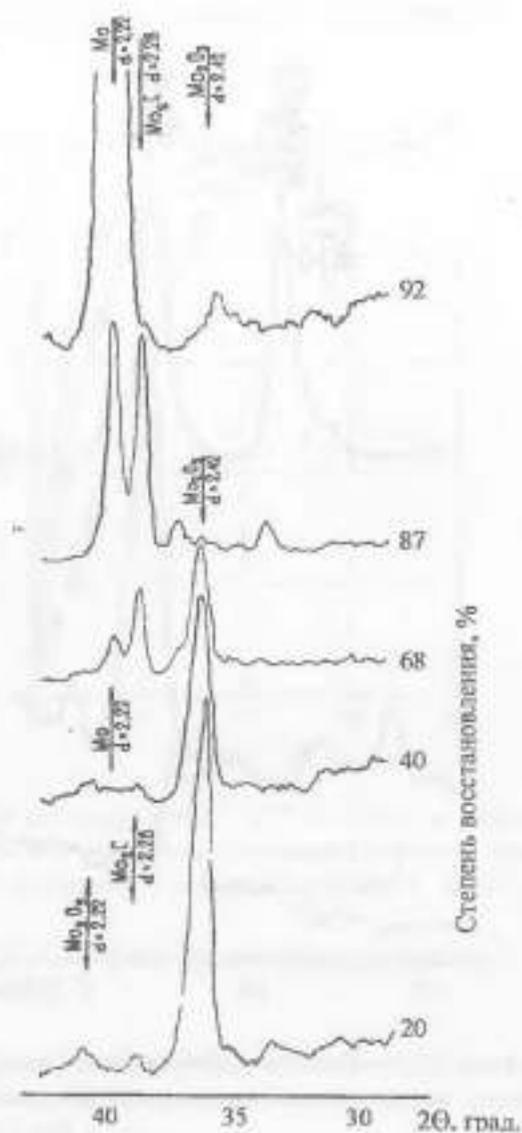


Рисунок 7.16 – Участки дифрактограмм, исследованных проб обожженного молибденового концентрата при восстановлении его древесным углем

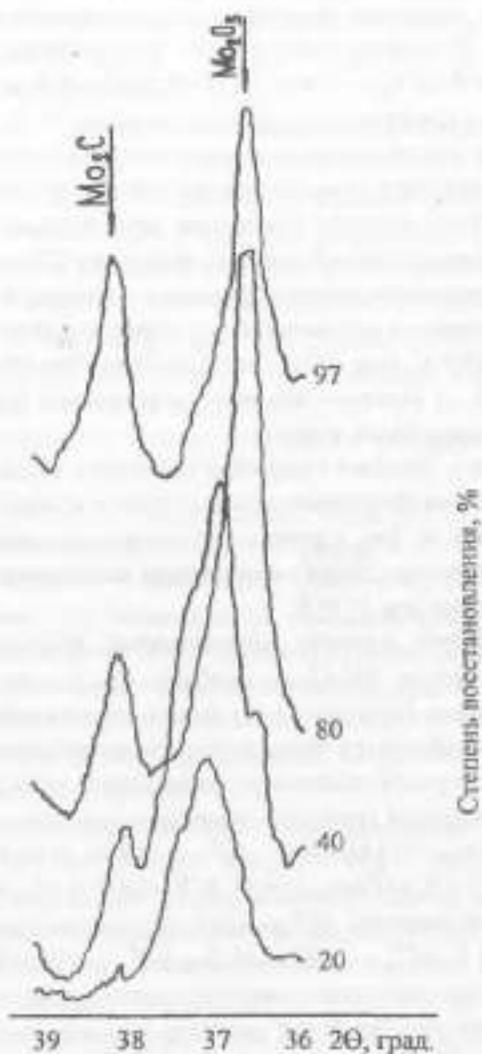


Рисунок 7.17 – Участки дифрактограмм, исследованных проб обожженного молибденового концентрата при восстановлении его комбинированным методом

При восстановлении молибденового концентрата водородом основная часть трехоксида молибдена восстанавливается через стадию образования промежуточного оксида Mo_2O_5 ($MoO_{1,50}$) (рис. 7.15), концентрация Mo_2O_5 с ростом степени восстановления резко снижается и при достижении степени восстановления 7 % исчезает. С ростом степени восстановления концентрация Mo_2O_3 растет, а затем снижается и появляется соединение Mo (Mo_2O_3) и металлический молибден губчатого строения. Полученные данные хорошо согласуются с результатами исследований Елютина и Паваова [72], которые восстанавливали химически чистую трехокись молибдена водородом. В продуктах неполного восстановления, состав которых лежит в интервале $MoO_3 \dots MoO_2$, ими обнаружены оксиды типа Mo_3O_{26} ($MoO_{2,86}$), Mo_4O_{11} ($MoO_{2,75}$), которые образуются в результате вторичного взаимодействия между MoO_3 и MoO_2 .

Различие в составах продуктов неполного восстановления связано с различными скоростями восстановления и различным составом исходных веществ. Так, в работе [72] авторы восстанавливали трехокись молибдена при 2000 К, в настоящих исследованиях - молибденовый концентрат при 1373 К.

Особенностью прямого восстановления концентрата является образование оксида Mo_2O_3 и карбида Mo_2C при степени восстановления около 20 % (рис. 7.16). Как отмечено в работе [2], карбид Mo_2C может образоваться лишь после полного удаления кислорода.

Сравним термодинамическую возможность протекания двух реакций восстановления трехоксида молибдена углеродом:



Вычислим значения ΔG^0 реакций при температуре проведенных опытов - 1373 К: $\Delta G_1^0 = -103046,85$ Дж; $\Delta G_2^0 = -222622$ Дж.

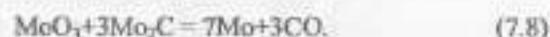
Полученные результаты свидетельствуют о том, что термодинамически вторая реакция более вероятна, чем первая. Иначе говоря, восстановление MoO_3 углеродом будет приводить к образованию карбидов, а не чистого молибдена.

Этими доводами можно объяснить и то, что даже при значительном недостатке углерода и шихте ($O/C_{ш} = 3,00$) невозможно получить металлургический концентрат с остаточным содержанием уг-

лерода менее 0,16 %. Нельзя согласиться с мнением авторов работы [2], которые указывают, что карбид Mo_2C образуется лишь после полного удаления кислорода. В нашем случае продукт восстановления содержал 8,5 % остаточного углерода;

С ростом степени восстановления содержания карбида Mo_2C в пробе увеличивается. Незначительный рост брегговского угла обусловлен уменьшением концентрации углерода в карбиде Mo_2C . Оксид Mo_2O_3 с увеличением степени восстановления обедняется кислородом. Наиболее интенсивно происходит изменение параметров решетки при изменении степени восстановления в пределах от 40 до 70 % (рис. 7.14, кривая б и рис. 7.16). Дальнейший рост степени восстановления от 87 до 93,4 % не сопровождается структурными превращениями.

Образовавшийся карбид участвует в реакциях восстановления молибдена:



Изменение энергии Гиббса этой реакции:

$$\Delta G^0 = 551618,5 - 518,5T \text{ (Дж)}. \quad (7.9)$$

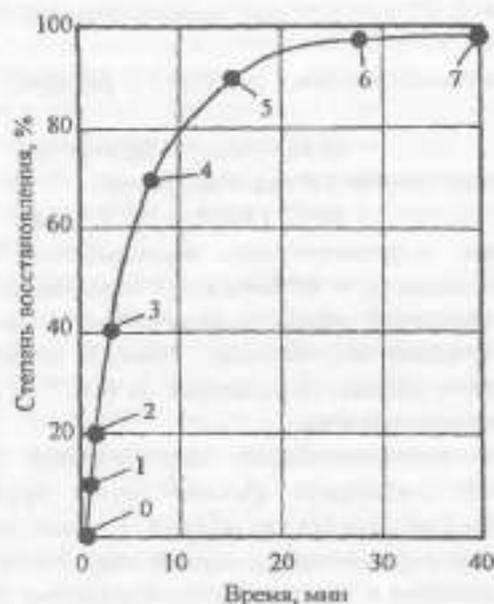
Механизм углетермического восстановления молибденового концентрата сходится к интенсивному образованию карбидов молибдена в начальный период восстановления и последующему их участию в реакциях восстановления оксидов молибдена. Об этом свидетельствуют данные, приведенные на рис. 7.14 и 7.15, а также термодинамические расчеты.

Процесс комбинированного восстановления промышленного молибденового концентрата протекает через стадию образования промежуточных оксидов Mo_3O_{23} и Mo_2O_3 , а также, как и при прямом восстановлении, с образованием карбида Mo_2C уже в начальных стадиях восстановления и увеличением его количества с ростом степени восстановления (рис. 7.14, кривая "в" и рис. 7.17). Образовавшийся карбид Mo_2C участвует в реакциях удаления кислорода, что приводит к значительному снижению его концентрации к концу процесса восстановления.

При комбинированном восстановлении также невозможно получить безуглеродистый продукт, как и при прямом восстановлении.

Углерод в металлизированном концентрате присутствует в виде карбида Mo_2C , остаточный кислород соединен в оксид Mo_2O_3 (рис. 7.17).

Дальнейшие исследования фазовых превращений при совместном восстановлении молибденового концентрата древесным углем и водородом продолжены на растровом электронном микроскопе. Для этого были изготовлены образцы из брикетов, отпрессованных в промышленных условиях под давлением 15 МПа. Состав шихты исходных (сырых) брикетов, % мас.: молибденовый концентрат – 69,97; молотая чугуная стружка – 16,38; каменноугольный пек – 7,51; древесный уголь – 6,14.



Температура восстановления – 1173 К. Отношение O/C в шихте – 1,83. 1...7 – точки прерывания опытов для получения образцов с различной степенью восстановления.

Рисунок 7.18 – Кинетическая кривая восстановления обожженного молибденового концентрата комбинированным методом

Для исследований получены образцы с различной степенью восстановления (рис. 7.18). Исследования изломы образцов, размером $8 \cdot 10^{-3} \times 8 \cdot 10^{-3}$ м.

Механизм фазовых превращений при комбинированном методе восстановления молибденового концентрата с применением в качестве газообразного восстановителя осушенного водорода или конвертированного природного газа практически одинаков.

7.2 Газовое, прямое и комбинированное восстановление обожженного молибденового концентрата на модели шахтной печи сопротивления

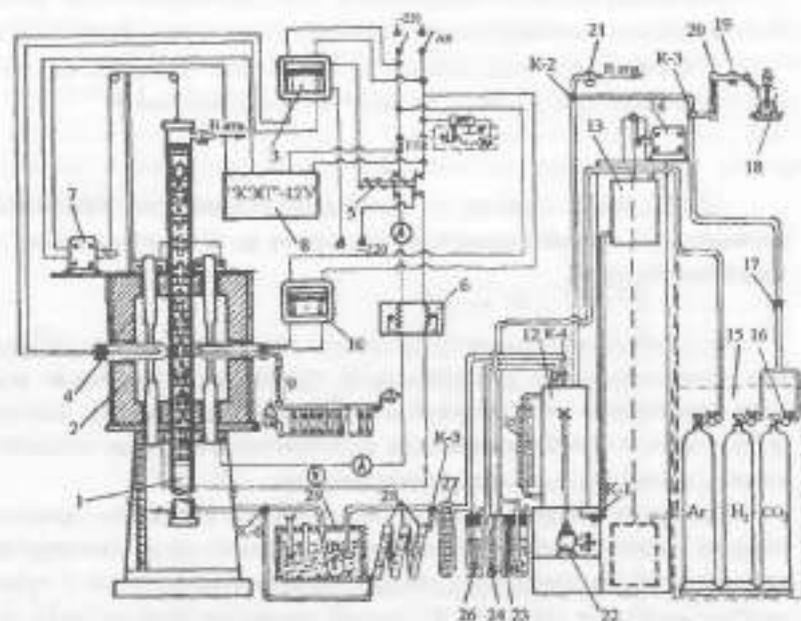
Результаты исследований кинетики восстановления молибденовых концентратов на универсальной термогравиметрической установке проточного типа положены в основу экспериментов, которые стали одним из этапов разработки технологии получения металлизированного молибденсодержащего концентрата.

Исследования проводили на лабораторной установке, представляющей собой модель шахтной электрической печи конструкции днепропетровского алюминиевого завода, которая используется в производстве железного порошка. Установка позволяет моделировать процесс восстановления в шахтной печи и противотоке брикетированной шихты и восстановительного или защитного газа.

Схема экспериментальной установки приведена на рис. 7.19.

В реакционную трубу (вахту) (1) с внутренним диаметром 0,0028 м помещали 22 рабочих перфорированных стаканчика из жаропрочной стали диаметром 0,026 м и высотой 0,034 м. Чтобы воспроизвести движение шихты по высоте реакционного пространства, система автоматического регулирования (7, 14) обеспечивала перемещение реакционной трубы в селитровой печи (2) со скоростью, соответствующей циклу перегрузки стаканов 10 или 15 минут. Зона нагрева печи составила 0,25 м. Температуру печи контролировали и поддерживали постоянной с помощью термокомплекта, включающего терморпару (4, 9) и потенциометр ЭПН-09 (3, 10). Установка вклю-

шеет также системы подготовки, маностатирования и контроля расхода газа.



1 – реакционная труба из жаропрочной стали; 2 – электрическая печь сопротивления; 3, 10 – потенциометр ПСП-1-02; 4, 9 – термовары ПП; 5 – электромагнитный пускатель; 6 – автотрансформатор РНО-250-10; 7, 14 – исполнительный механизм (электропривод); 8 – КСП-12У; 11 – пробоотборник для газа; 12, 13 – сосуды маностата; 15 – рампа для газовых биллонов; 16 – редуктор; 17 – поплачковый ротаметр РС-3А; 18 – аппарат Кипля; 19, 21 – склянки Титченко; 20, 28 – колонки с адсорбентом (KOH, P₂O₅); 22 – приводная мешалка маностата; 23, 24 – U-образные водные манометры; 25 – шкала маностата; 26 – регулятор исходного давления; 27 – арсометр; 29 – термостат; К-1, К-2, К-3, К-4, К-5, К-6 – краны стеклянные.

Рисунок 7.19 – Схема экспериментальной установки [225]

При осуществлении процесса восстановления были созданы условия, предотвращающие улет кислородных соединений молибдена в виде возгонков, особенно из высшего оксида [2]. Постепенное повышение температуры при перемещении реакционной трубы обеспечивало поэтапное восстановление трехоксида молибдена до двуоксида, затем до молибдена. К концу опыта трубу выдвигали из печи и производили охлаждение металлизированного продукта в токе аргона.

С целью проверки скорости восстановления молибденового концентрата при использовании одного газа-восстановителя и газ-восстановителя в присутствии твердого углеродистого восстановителя были приготовлены две шихты, состав которых показан в табл. 7.4.

Таблица 7.4 – Состав молибденосодержащих шихт для газового прямого и комбинированного восстановления, %

Наименование материала	Номера шихт	
	1	2
Концентрат молибденовый	75,4	64,53
Порошок железный	20,2	20,2
Древесный уголь	-	10,87
Увлажнитель (вода)	4,4	4,4

Материалы измельчали и прессовали через сито 045. Шихту весом $3 \cdot 10^{-3}$ кг прессовали ($15 \cdot 10^3$ Па) в цилиндрические брикеты диаметром 0,0105 м и с высотой 0,0115 м. Брикеты, содержащие молибденовый концентрат с древесным углем (шихта 2 по табл. 7.4), легко рассыпались и были непригодны для транспортировки. Брикеты, состоящие из молибденового концентрата (шихта 1), были достаточно прочны.

Газообразным восстановителем служил конвертированный природный газ [225, 226], применяемый при получении железной губки, содержащий, %: 74,3 H₂; 13,5 CO; 9,2 CO₂; 3 H₂O, в котором CO₂/CO равно 0,69. Расход газа-восстановителя составлял $1,33 \cdot 10^{-6}$ м³/с. Конвертированный газ получали путем дозирования объемным методом отдельных составляющих в маностат (12), который оборудован

устройством для перемешивания газа (22). Газ подвергался увлажнению в термостате (29).

Брикетированную шихту загружали в стаканы, которые помещали в реакционную трубу. Цикл толкания был принят 10 минут.

Определение кислорода в концентрате и продуктах реакции производили по потере массы при прокаливании в токе водорода в печи типа СУОЛ.

Содержание углерода в брикетах определяли газообразным методом на установке ГОУ-1 [227].

Степень восстановления (η) в процентах вычисляли по формуле:

$$\eta = \frac{(O_x - O_y)}{c_y} \cdot 100, \quad (7.10)$$

где O_x – содержание кислорода в исходных брикетах;

O_y – то же к концу опыта.

Известно, что восстановление молибдена из чистых оксидов или концентрата углеродом, а также водородом при температурах, исключающих появление жидких фаз, протекает в две стадии [84, 91]:



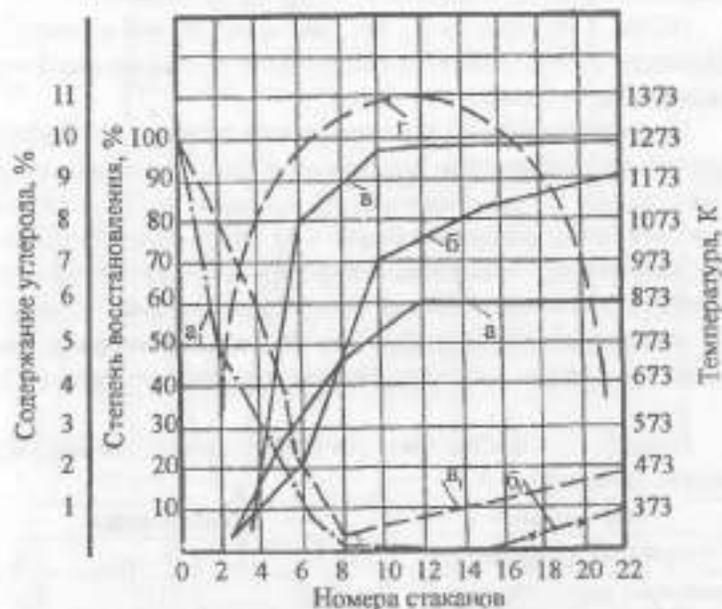
Возможны также и другие реакции с образованием промежуточных оксидов Mo_6O_{27} , Mo_7O_{27} , Mo_8O_{31} .

Характерной особенностью процесса восстановления трехоксида молибдена является сублимация его оксидов при переходе MoO_3 - MoO_2 в начальный период восстановления при температурах 673...873 К. Газообразный оксид MoO_3 диффундирует к поверхности восстановителя, где и превращается в низший оксид [72].

При оценке путей осуществления углетермического восстановления оксидов нельзя отвергать и путь твердофазного взаимодействия [228].

Интерес к комбинированному восстановлению следует связать прежде всего с возможностями использования сравнительно дешевого восстановительного газа и со значительно более высокими скоростями протекания процесса, чем в случае раздельного восстановления оксидов твердым углеродом и газообразным восстановителем.

Результаты исследования различных способов восстановления молибденового концентрата приведены на рис. 7.20, из которого видно, что самая низкая скорость восстановления наблюдалась при прямом восстановлении (кривые а, а₁). Более активным восстановителем служит конвертированный природный газ (кривые б, б₁). Так, через 110 минут при достижении температуры 1373 К степень газового восстановления составила 72 %, а в конце опыта 91 %.



а, а₁ – изменение степени восстановления и содержания углерода при прямом восстановлении; б, б₁ – то же, при газовом восстановлении; в, в₁ – то же, при комбинированном восстановлении; г – температура восстановления, К.

Рисунок 7.20 - Результаты прямого, газового и комбинированного восстановления молибденового концентрата

Максимальная скорость восстановления была достигнута в случае комбинированного восстановления древесным углем и конвертированным природным газом (кривые α , α_1). В этих опытах применили шихту 2 (табл. 7.4), а расход и состав газа были такими же, как в случае газового восстановления. Из рис. 7.20 видно, что в стакане б через 60 минут при достижении 1203 К степень восстановления составила 60 %, тогда как при прямом и газовом восстановлении соответственно 33 и 22 %. При повышении температуры до 1373 К степень комбинированного восстановления за это время достигла 96 %.

Из рис. 7.20 видно также, что при использовании в качестве восстановителя конвертированного природного газа происходит науглероживание металлизированного продукта.

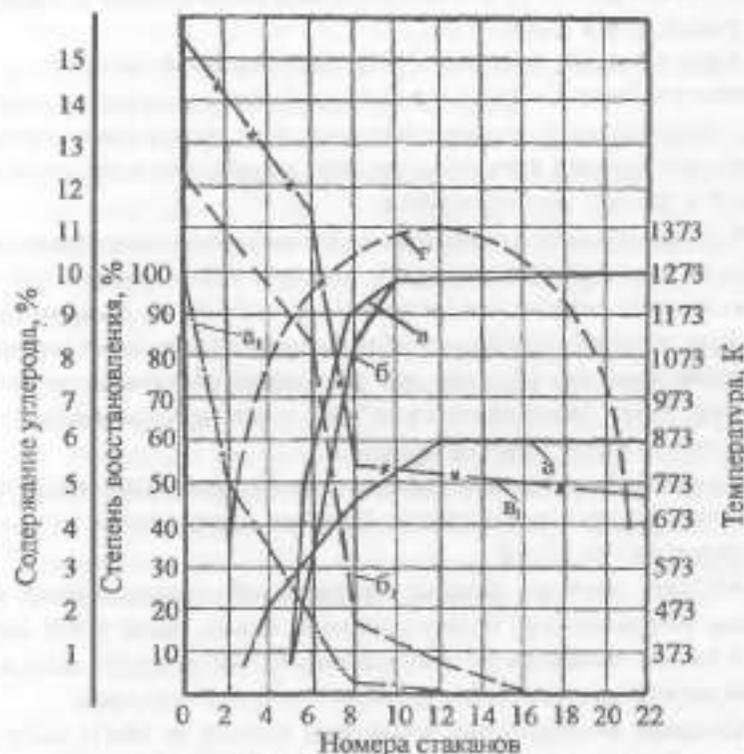
Проведены опыты по восстановлению оксидов молибдена углеродистым восстановителем при добавке в шихту железного порошка. В этих опытах в реакционную трубу подавали аргон со скоростью 80 см³/мин. Цикл толкания стаканов – 15 минут. Для выяснения влияния содержания углерода в шихте на восстановление молибденового концентрата были использованы шихты трех составов с отношением O/C, равным 2,0; 3,0; 4,5 (табл. 7.5). Во всех случаях рвечетное содержание молибдена в восстановленных брикетах составило 60 %.

Таблица 7.5 – Состав шихт для прямого восстановления молибденового концентрата, %

Наименование	Номера шихт		
	I	II	III
1. Содержание компонентов			
Концентрат молибденовый	67,5	65,15	62,1
Порошок железный	20,2	19,75	18,8
Пек каменноугольный	8,8	8,46	8,1
Уголь древесный	3,5	6,64	11,0
2. Отношение			
O/C _{общ}	2,41	1,83	1,39
O/C _{гн}	4,5	3,0	2,0

Результаты исследований приведены на рис. 7.21, из которого видно, что при отношении O/C, равном 4,5 (шихта 1, табл.7.5), сте-

пень восстановления брикетов в конце опыта достигает только 60 %, что свидетельствует о недостатке углерода в шихте (кривые α , α_1). В этом опыте на 180 минуте при температуре 1373 К процесс практически прекратился, при восстановлении шихты с отношением O/C, равном 2,0, в конце восстановления брикеты содержат 4,6 % углерода (кривая α_1), что указывает на избыток его в шихте. Оптимальным



α , α_1 – изменение степени восстановления и содержания углерода (в %) при восстановлении шихты с отношением O/C_{гн}, равном 4,5; б, б₁ – то же при O/C_{гн}, равном 3,0; в, в₁ – то же при O/C_{гн}, равном 2,0; г – температура восстановления, К.

Рисунок 7.21 – Влияние содержания углерода в шихте на степень восстановления молибденового концентрата и остаточное содержание углерода в металлизированном продукте

можно считать отношение O/C , близкое к 3,0, при котором достигается степень восстановления 98...99 %, при остаточном содержании углерода 0,03...0,08 % (кривые б, б₁).

При сопоставлении рис. 7.20 и 7.21 видно, что процесс комбинированного восстановления молибденового концентрата (кривые в и в₁) развивается быстрее, чем в случае прямого восстановления при оптимальном содержании углерода или даже при его избытке в шихте (кривые б, б₁ и в, в₁, рис. 7.21).

Характерно, что восстановленные брикеты, содержащие железо, не спекаются между собой и не привариваются к стенкам, а также имеют незначительную усадку, тогда как губка, полученная из концентрата без добавки железного порошка, значительно уменьшилась в объеме в процессе восстановления.

Высокая скорость комбинированного восстановления трехоксида молибдена в присутствии железного порошка является результатом каталитического воздействия металлического железа на реакцию газификации углерода и связана с образованием пористой металлической губки. Известно [73], что при увеличении пористости восстановленной губки облегчается газообмен и процесс смещается из диффузионной в кинетическую область.

Для исследований изменения фазового состава по ходу процесса были проведены опыты по получению брикетов с различной степенью восстановления при 1373 К.

Методика изучения фазовых превращений, происходивших в процессе восстановления брикетированной шихты, была такой же, как и в случае исследований сыпучей молибденсодержащей шихты, которая металлизировалась на термогравиметрической установке.

Исходный молибденовый концентрат состоял из MoO_3 (около 90 %) и небольшого количества Mo_6O_{23} и MoO_2 . Подтвердились данные карбидообразования в процессе восстановления молибденового концентрата комбинированным методом. Так, карбид Mo_2C появляется в брикетах со степенью восстановления 20 %, и растет его содержание с уменьшением количества кислорода.

При изменении степени восстановления от 40 до 70 % в брикетах происходит интенсивное изменение параметров релакции. Изменение степени восстановления в пределах от 92 до 99 % не оказывает

влияния на фазовый состав брикетов, восстановленный продукт состоит в основном из металлического молибдена, карбида молибдена Mo_2C и совсем незначительного количества (менее 1 %) Mo_2O_3 .

Как свидетельствуют данные исследований комбинированного восстановления промышленного молибденового концентрата из брикетированных шихт на модели шахтной электропечи, процесс протекает с образованием промежуточных оксидов Mo_8O_{23} и Mo_7O_{21} в отличие от карботермического и водородного восстановления, при которых, как показано в работах [2, 84], процесс восстановления протекает в две стадии: MoO_3-MoO_2 и MoO_2-Mo .

Полученные данные хорошо согласуются с результатами исследований В.П. Елютина и Ю.А. Павлова [72], которые обнаружили оксиды типа $MoO_{2,25}$ (Mo_4O_{10}), $MoO_{2,25}$ (Mo_4O_{11}) в процессе восстановления трехоксида молибдена водородом. Как указывают авторы, эти оксиды образуются в результате вторичного взаимодействия MoO_3 и MoO_2 .

В работе [2] показано, что карбид Mo_2C образуется при карботермическом восстановлении молибденового ангидрида лишь после полного удаления кислорода. К особенностям комбинированного восстановления молибденового концентрата следует отнести образование карбидов молибдена уже в начальных стадиях процесса и увеличение его количества с ростом степени восстановления. В области температур более 1273 К карбид Mo_2C участвует в реакциях довосстановления оксидных соединений молибдена.

8 ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ МЕТАЛЛИЗОВАННОГО МОЛИБДЕНСОДЕРЖАЩЕГО КОНЦЕНТРАТА (ГУБЧАТОГО ФЕРРОМОЛИБДЕНА) В ШАХТНЫХ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПЕЧАХ

8.1 Технологическая схема производства металлизированного концентрата на оборудовании непрерывного действия

При проведении промышленных испытаний технологической схемы производства металлизированного молибденсодержащего концентрата на начальной стадии были поставлены следующие задачи:

1) Изготовить партию металлизированного молибденсодержащего концентрата, достаточную для проведения испытаний при выплавке молибденсодержащей стали на заводе «Днепроспецсталь».

2) Определить расходные коэффициенты и другие показатели, необходим для расчета экономической эффективности производства металлизированного молибденсодержащего концентрата.

Технологическая схема получения металлизированного молибденсодержащего концентрата показана на рис. 8.1.

Анализ материалов, использованных в процессе промышленных испытаний, приведен в табл. 8.1.

Таблица 8.1 - Анализ исходных компонентов шихты

Наименование материалов	Содержание, %								
	Mo	Fe	O	SiO ₂	C _{свн}	C _{тв}	Si	P	S
Концентрат молибденовый	37,7	2,83	28,0	7,5	-	-	-	0,0100	0,130
Окатынный железный порошок	-	98,20	0,7	-	0,06	0,06	0,2	0,0100	0,015
Чугунная стружка	-	95,70	-	-	2,5	2,50	0,72	0,0240	0,030
Древесный уголь	-	-	-	-	80,00	75,90	-	-	-
Каменноугольный пек	-	-	-	-	82,50	29,70	-	-	-



Рисунок 8.1 - Технологическая схема производства металлизированного молибденсодержащего концентрата.

Размол молибденового концентрата производили в шаровой мельнице с периферийной выгрузкой материала, чугуновой стружки и древесного угля в молотковых мельницах (ЕМА). Дробление каменноугольного пека осуществлялось в молотковых дробилках. Окатанный железный порошок удовлетворял требованиям granulometricкого состава компонентов шихты, поэтому дополнительно не измельчался.

Granulometricкий состава измельченных компонентов шихты приведен в табл. 8.2.

Таблица 8.2 - Granulometricкий состав измельченных материалов

Материал	Содержание фракций, %					
	+045	+025	+016	+010	+007	-007
Концентрат молибденовый	26	22,5	8,5	14,5	11,0	17,5
Чугунный порошок	6,5	41,0	21,5	18,0	6,0	7,0
Окатанный железный порошок	33,2	57,2	6,1	2,0	1,5	-
Древесный уголь	10	16	10	14	8	42

При размолу молибденового концентрата из 3000 кг, загруженных в мельницу, было получено измельченного материала 2927,5 кг. Потери концентрата составили 2,42 %. Столь высокие потери вызвали частично остатком продукта в мельнице, частично улетом мелкодисперсной пыли в вентиляцию. Во избежание потерь молибдена при размолу концентрата необходимо оборудовать шаровую мельницу рукавными фильтрами для его улавливания.

Дозирование шихтовых материалов производили на электродозировочной тележке типа ЭТМК-1,5. Смешивание компонентов шихты выполняли в лопастной смесителе (СМБ-2000), обогреваемом перегретым паром. Шихту нагревали до температуры 1383 К. Смешивание одного замеса продолжалось в течение 45 минут до получения хорошо формирующейся массы.

Для испытаний были изготовлены две шихты: № 1 в количестве 3752 кг и №2 в количестве 6490 кг, состав которых приведен в табл. 8.3.

Обе шихты приготовлены из расчета получения металлизированного молибденосодержащего концентрата с содержанием молибдена около 60 %. Во всех случаях отношение $O/C_{\text{общ}}$ было 1,7; $O/C_{\text{мет}}$ около 3,0.

Таблица 8.3 - Состав шихт для промежуточных испытаний

Наименование материалов	Содержание компонентов, %	
	Шихта № 1	Шихта № 2
Концентрат молибденовый	70,1	69,3
Окатанный железный порошок	15,9	-
Чугунный порошок	-	17,5
Древесный уголь	5,5	4,5
Каменноугольный пек	8,5	8,7

Подогретую шихту прессовали в брикеты на валковом прессе под давлением 15...20 МПа. Оптимальное расстояние между валками установлено $4 \cdot 10^{-3} \dots 5 \cdot 10^{-3}$ м. Спрессованные брикеты имели овальную форму $0,040 \times 0,060$ м, плотность, в среднем, $3,22 \text{ г/см}^3$. Прочность брикетов на раздавливание обеих партий составляла 1100...1400 кг на брикет.

Для уменьшения потерь молибдена из-за высокой летучести MoO_3 в первой серии опытов перфорированные стаканы, в которые загружались спрессованные брикеты, были оборудованы обечайками и крышками. Восстановление производили в шахтной электрической печи по режиму, принятому при получении железной губки. Параметры режима восстановления приведены в табл. 8.4.

Восстановленные брикеты сохраняли овальную форму, не приваривались к стенкам стаканов и легко выгружались из стаканов. Кажущаяся плотность, в среднем, составляла $3,24 \text{ г/см}^3$. Прочность на раздавливание 320...380 кг на брикет. Химический состав восстановленных брикетов следующий, %: Mo - 55,3; Fe - 28,8; O_2 - 0,7; C - 1,8; S - 0,05; P - 0,03; SiO_2 , CaO, Al_2O_3 , MgO - ост.

Таблица 8.4 - Контрольные параметры процесса восстановления брикетированных молибденовых шихт в шахтной печи Днепровского алюминиевого завода

Температура по зонам печи, К						Цикл перегрузки стаканов, мин	Состав конвертированного природного газа, %				Отношение пещные CO_2/CO	Расход газа, $\text{м}^3/\text{час}$
1	2	3	4	5	6		H_2	CO	CO_2	CH_4		
1393	1393	1423	1453	1453	1453	53	74,8	12,6	9,4	2,1	0,74	320

Необходимо отметить, что брикеты, полученные в первой серии опытов с использованием окатанного железного порошка, неудовлетворительно разделялись для химического анализа – окатанный железный порошок не раскалывался до нужной тонины. Это затрудняло получение достоверного химического анализа и составление баланса по молибдену.

Потери молибдена при восстановлении брикетированного концентрата в первой серии опытов составили 8,9 %. Высокие потери вызваны недостаточной герметичностью стаканов.

Следующая серия опытов была поставлена с шихтой № 2, то есть с использованием молотой чугушной стружки. С целью уменьшения потерь молибдена за счет улетучивания MoO_3 брикеты загружали в газонепроницаемые железные барабаны, крышки которых имели два отверстия диаметром 0,006...0,008 м для выхода газообразных продуктов восстановления. Барабаны помещали в стальные стаканы, применяемые для получения железной губки. Условия восстановления, как и в предыдущей серии опытов, соответствовали обычному режиму работы печей в цехе железного порошка.

Внешний осмотр показал, что брикеты, расположенные вблизи стенок барабанов имели светло-серый цвет, что соответствует удовлетворительной степени восстановления. Более темный цвет брикетов, расположенных в центральной части барабана, свидетельствует о недовосстановлении. Вблизи стенок барабана конечное содержание кислорода колебалось в пределах 1,0...2,3 %, углерода -

1,48...1,55 %; в средней части барабана: кислорода - 4,2...5,4 %, углерода - 3,52...4,26 %.

Низкая степень восстановления брикетов, расположенных в средней части барабанов, является результатом более низких температур в этой зоне. Для достижения равномерного восстановления брикетов в объеме барабанов в следующей серии опытов за счет центральной трубы диаметром 0,15 м осуществлялся кольцевой вариант загрузки брикетов. Состав брикетов в этой серии опытов следующий: вблизи стенок барабана содержание кислорода было 1,0 %, углерода - 2,5 %; вблизи центральной трубы кислорода - 0,8 %, углерода - 1,6 % и между стенками емкостей и центральной трубой: кислорода - 0,9 %, углерода - 2,1 %.

Как видно из приведенных данных, восстановление брикетов происходит равномерно по всему объему барабана. Во всех опытах прямого восстановления производили в барабанах с центральной трубой. Брикеты сохраняли овальную форму, не приваривались к стенкам стаканов и легко выгружались из барабанов.

Кажающаяся плотность восстановленных брикетов составила, в среднем, $3,55 \text{ г/см}^3$.

Прочность на раздавливание 360...480 кг на брикет.

С целью определения потерь молибдена в процессе восстановления производили взвешивание загруженных брикетов в барабаны и после восстановления в шахтной печи. В табл. 8.5 показаны результаты контрольных взвешиваний и анализы содержания молибдена в исходных и металлизированных брикетах.

Из приведенных данных видно, что средняя загрузка брикетов в барабан равна 103,4 кг, средний выход восстановленных брикетов из одного барабана 70,3 (68 %). Потери молибдена при восстановлении равны 1,15 %.

В процессе промышленных испытаний были изготовлены две партии молибденосодержащих брикетов (губчатого ферромолибдена) в соответствии с требованиями временных технических условий ТУ 48-01-05-25-78, утвержденных заводом "Днепроспецсталь", выписка из которых приведена в табл. 8.6.

Таблица 8.5 - Результаты контрольных опытов по определению потерь молибдена в процессе металлизации молибденосодержащих шихт в муфельной печи

№ барабанов	Загружено сырых брикетов		Выгружено восстановленных брикетов			Потери Мо, %	
	Вес брикета, кг	Содержание Мо, %	Вес молибдена, кг	Вес брикета, кг	Содержание Мо, %		Вес молибдена, кг
1	100,8	43,5	43,86	68,0	64,0	43,52	0,75
2	104,8	43,5	45,59	70,2	64,0	44,93	1,45
3	103,2	43,5	44,89	69,2	64,0	44,29	1,34
4	104,4	43,5	45,51	72,6	61,4	44,57	2,07
5	105,8	43,5	48,02	72,6	61,4	44,57	2,07
6	102,8	43,5	44,72	70,0	63,8	44,6	0,12
7	102,0	43,5	44,37	69,4	63,8	44,28	0,20
Средн. знач.	103,4			70,3			1,15

Таблица 8.6 - Химический состав металлизированного молибденосодержащего концентрата (губчатого ферромolibдена), соответствующий ТУ 48-01-05-26-78

Марка	Содержание элементов, %					
	Молибден	Железо	Углерод	Кислород	Фосфор	Сера
ФМГ	40-60	22-52	2,0	5,0	0,03	0,03

В табл. 8.7 приведены результаты химического состава двух партий губчатого ферромolibдена, полученного в ходе промышленных испытаний.

Полученные металлизированные молибденосодержащие брикеты были испытаны на заводе "Днепроспецсталь" при выплавке быстрорежущей стали Р6М5. Выплавку производили в электропечах емкостью 18 и 25 тонн ЭСПЦ-1 методом переплава легированных отходов. Усвоение молибдена за счет применения металлизированных брикетов повысилось в среднем на 4 % в сравнении с базовой технологи-

ей, также уменьшился расход других легирующих элементов – хрома, ванадия, марганца.

Таблица 8.7 - Химический состав губчатого ферромolibдена, полученного в плавильных печах Днепровского алюминиевого завода.

№ партии	Количество, кг	Содержание элементов, %								
		Mo	Fe	C	O ₂	S	P	SiO ₂	CaO; MgO; Al ₂ O ₃	
1	2460	55,3	28,6	0,7	1,8	0,05	0,03	5,74	ост.	
2	4136	59,0	24,7	2,07	1,2	0,09	0,06	6,45	ост.	

8.2 Технология металлизации молибденового концентрата в закрытых емкостях

Вышеизложенные результаты испытания технологии производства металлизированного молибденового концентрата на оборудовании цеха железного порошка явились основанием для расширения промышленных исследований получения нового легируемого материала.

Программой дальнейших исследований предусматривалось получение двух опытных партий металлизированного концентрата в количестве 35 и 66 тонн, отвечающего требованиям технических условий ТУ 48-01-05-25-78. Проведены более глубокие исследования новой технологии на заводе "Днепроспецсталь".

Задачей промышленных испытаний являлась разработка технологических параметров процесса металлизации молибденосодержащих брикетированных шихт, которые обеспечивают высокую производительность существующего основного оборудования цеха, получение целевого продукта высокого качества при минимальных потерях вдуемого элемента.

Обоженный молибденовый концентрат поставлялся на завод упакованным в цилиндрические барабаны размером 0,540×0,660 м. Вес концентрата в одном барабане составлял 200 кг. Использовали концентрат марки КМо2, соответствующий требованиям ТУ 14-5-88-77 [229].

В качестве железосодержащих компонентов шихты применяли чугунную стружку завода "Запорожсталь". Размол ее производили после грохочения через сито с размером ячейки 0,02 м на шаровой мельнице или на молотковой дробилке ШМА-1.

Таблица 8.8 - Гранулометрический состав измельченных шихтовых материалов

Материал	Остаток на сите, %					
	+045	+025	+016	+010	+0071	-0071
Концентрат молибденовый	25,8	22,7	8,6	14,4	11,0	17,5
Чугунный порошок, полученный на шаровой мельнице	6,3	41,2	21,5	18,0	6,4	5,6
Чугунный порошок, полученный на ШМА-1	0,2	26,0	24,5	-	34,0	15,3
Древесный уголь	10,1	16,3	9,6	14,0	8,3	41,7

Состав шихты одного замеса для изготовления брикетов характеризовался следующим содержанием компонентов: концентрат молибденовый - 1025 кг (69,97 %); чугунная стружка - 240 кг (16,38 %); пек каменноугольный - 110 кг (7,51 %); уголь древесный - 90 кг (6,14 %). Итого - 1465 кг (100,00 %).

Расчетное отношение (О/С) в шихте составляло 1,8, что обеспечивает полное восстановление трехоксида молибдена в концентрате. Расчет шихты производится по следующей формуле:

$$G = \frac{100 \cdot (100B - AD - 100D)}{D \cdot (100 - C)}, \quad (8.1)$$

где G - количество железосодержащего материала на 100 кг MoO_3 , кг;

A - содержание кислорода в MoO_3 , %;

B - содержание молибдена в MoO , %;

C - суммарное количество кислорода и углерода в железосодержащем материале, %;

D - заданное содержание молибдена в металлизированном молибденосодержащем концентрате, %.

Процесс приготовления брикетированных шихт на смешительно-брикетировочных установках характеризовался следующими параметрами:

- время перемешивания шихты в смесителе - 45 мин;
- давление пара в системе нагрева - 0,4...0,5 МПа;
- оптимальное расстояние между вальками пресса - 0,004...0,005 м;
- давление прессования - 15...20 Мпа;
- размер брикета - 0,04×0,06 м;
- кажущаяся плотность брикетов - 3,22 г/см³;
- прочность "сырых" брикетов (на раздавливание) - 1100...1400 кг на брикет.

Как показали промышленные испытания, существующее смешительно-прессовое оборудование в цехе и установленные режим его работы обеспечивают хорошие условия для изготовления брикетов из молибденового концентрата, что позволяет рекомендовать существующее оборудование цеха для производства нового продукта.

Учитывая, что смешительно-прессовое оборудование, установленное в цехе железного порошка (четыре установки), имеет резерв по производственной мощности, для освоения производства губчатого ферромolibдена в объеме 5 тысяч тонн в год не потребуется установки дополнительного оборудования.

Брикеты из-под пресса виброгрохотом транспортировались в кобеля, где охлаждались путем погружения кобеля в емкость с проточной водой. После выдержки кобеля в воде в течение 10-15 минут брикеты транспортировались с помощью мостового крана в загрузочные бункера.

Как показали промышленные испытания, описанные выше, восстановление брикетированного молибденового концентрата в открытых стаканах связано с высокими потерями молибдена в виде возгон в газовую фазу. Для предотвращения безвозвратных потерь молибдена загрузку брикетов для восстановления осуществляли в стальные барабаны, изготовленные из кровельного листа, диаметром 0,400 м и высотой 0,590 м, которые помещались в перфорированные

стаканы из жаропрочной стали X25H20C2, применяемые при производстве железной губки.

Для увеличения скорости нагрева брикетов и улучшения процесса восстановления на основании данных предварительных испытаний в барабаны были установлены центральные вставки диаметром 0,150 и высотой 0,400 м. Подача стаканов с сырыми брикетами на печи восстановления осуществлялась цепным конвейером.

В процессе получения опытных партий металлургического молибденосодержащего концентрата отработывались оптимальные параметры восстановления брикетированных шихт в шахтных электрических печах сопротивления. Необходимо достичь равномерного нагрева шихты по всему объему герметически закрывающейся емкости, не снижая при этом скорости восстановления концентрата.

На данной стадии исследований было испытано три варианта технологических режимов восстановления брикетированных молибденосодержащих шихт, которые отличались циклом перегрузок печей и способом загрузки висты в барабаны.

В табл. 8.9 и 8.10 приведены данные химического анализа полученного продукта и параметры работы шахтных печей восстановления во время проведения испытаний.

Таблица 8.9 - Химический анализ восстановленного молибденового концентрата

Режим восстановления брикетов	Содержание элементов, %						
	Mo	Fe	C	O ₂	S	P	Оксиды Ca, Si, Al, Mg
1	162,55	18,87	1,47	0,51	0,120	0,027	ост.
2	258,90	23,40	2,50	0,50	0,110	0,028	ост.
3	356,45	19,04	3,92	2,8	0,126	0,023	ост.

Из табл. 8.10 видно, что оптимальными для производства металлургического молибденосодержащего концентрата являются параметры работы шахтной печи, соответствующие режиму 1. Рекомендуемый режим работы шахтных печей обеспечивает номинальную среднесу-

точную производительность печи по металлургическому молибденосодержащему концентрату $6,048 \tau (62,8 \times \frac{60}{60} \times 24 \times 4)$,

где 62,8 – средний выход восстановленных брикетов из одного барабана, кг;

60 – цикл перегрузок печей, мин.;

24 – количество рабочих часов шахтных печей в сутках, час;

4 – количество рабочих муфелей.

Таблица 8.10 - Контрольные параметры процесса восстановления брикетированных молибденосодержащих шихт

Режим восстановления	Температура по зонам, К						Цикл перегрузки стаканов, мин.
	I	II	III	IV	V	VI	
1	1373	1373	1423	1453	1453	1453	60
2	1373	1373	1423	1453	1453	1453	48
3	1393	1393	1423	1453	1453	1453	48
Режим восстановления	Состав конвертированного природного газа, %					Расход газа м ³ /час.	Способ загрузки брикетов в барабаны
	H ₂	CO	CO ₂	CH ₄	Отношение CO/CO ₂		
1	73,6	12,6	9,4	2,1	0,74	320	Кольцевым слоем
2	74,8	12,6	9,4	2,0	0,74	320	Кольцевым слоем
3	74,8	12,6	9,4	2,0	0,74	320	Без центральной трубы

Годовой объем производства металлургического концентрата с учетом достигнутого коэффициента использования печей (0,94) составит в расчете на одну печь 2360 тонн.

На основании достигнутых показателей качества металлургического молибденосодержащего концентрата и работы шахтных печей сопротивления, а также результатов выплавки молибденосодержащих сталей в дуговых печах в 1980 году продолжены промышленные ис-

следования на заводе "Днепроспецсталь". Исследованиями предусматривалось расширение промышленных испытаний производства и использования металлизированного молибденового концентрата. Согласно программе исследований завод должен был выпустить 250 тонн губчатого ферромolibдена по техническим условиям ТУ 48-01-05-25-80.

Новые технические условия отличались от предыдущих более низким содержанием углерода ($C \leq 1,0\%$), кислорода ($O \leq 1,5\%$), серы ($S \leq 0,15\%$) и фосфора ($P \leq 0,03\%$).

В процессе получения опытных партий металлизированного молибденосодержащего концентрата были испытаны три основных технологических режима восстановления, которые отличались способом герметизации брикетов в реакционных стаканах, количеством перегрузок стаканов, расходом конвертированного газа. В ходе промышленных испытаний решались следующие задачи:

1) Отработка технологических параметров процесса восстановления, обеспечивающих получение целевого продукта с низким содержанием остаточного кислорода и углерода.

2) Выбор способа герметизации брикетов в реакционных стаканах, при которой достигался бы максимальный выход по молибдену.

Прямим следующие обозначения вариантов загрузки и соответствующих режимов восстановления:

I - брикеты загружались в стальные барабаны, которые уплотнялись в верхней части крышками;

II - брикеты нагружались в барабаны без уплотнения крышками;

III - без применения барабанов, брикеты изолировались от внешнего газового погона с помощью стальных обечеек.

Состав шихты для приготовления брикетов и параметры брикетирования во второй серии опытов были аналогичным первой серии, описанной выше.

В табл. 8.11 приведены технологические параметры процесса восстановления по вариантам загрузки брикетов в реакционные стаканы.

В табл. 8.12 и 8.13 приведены данные химического анализа металлизированных брикетов для сравниваемых вариантов загрузки брикетов в реакционные стаканы и результаты расчетов материального

баланса процесса восстановления молибденового концентрата в шахтных печах сопротивления.

Таблица 8.11 - Параметры опытных режимов восстановления

Вариант загрузки	Помер печи восстановления	Температура по зонам печи	Цикл перегрузки стаканов, мин.	Расход конвертированного газа, м ³ /час.	Примечание
I	ПВ-1	1-1393; 2-1398; 3,4,5,6 - 1453	60	320	
	ПВ-2	1-1393; 2-1413; 3,4,5,6 - 1453			
	ПВ-3	1-1393; 2-1393; 3,4,5,6 - 1453			
	ПВ-4	1-1393; 2-1425; 3,4,5,6 - 1453			
II	ПВ-1	1-1393; 2-1398; 3,4,5,6 - 1453	60	320	
	ПВ-2	1-1393; 2-1398; 3,4,5,6 - 1453			
	ПВ-3	1-1398; 2-1403; 3,4,5,6 - 1453			
	ПВ-4	1-1393; 2-1423; 3,4,5,6 - 1453			
III	ПВ-1	1-1378; 2-1423; 3,4,5,6 - 1453	53	420	ПВ-4 в этот период остановлены на капитальный ремонт
	ПВ-2	1-1393; 2-1408; 3,4,5,6 - 1453			
	ПВ-3	1-1388; 2-1398; 3,4,5,6 - 1453			

Как видно из табл. 8.12, металлизированный молибденосодержащий концентрат соответствует требованиям по химическому составу технических условий ТУ 48-01-05-25-80.

Результаты расчетов материального баланса восстановления для сравниваемых режимов (табл. 8.13) позволяет сделать вывод, что третий вариант загрузки приводит к самым высоким потерям молибдена. Так, если в первых двух вариантах выход молибдена составил, соответственно, для первого варианта - 99,36 %, для второго - 99,16 %, то в третьем варианте выход молибдена снизился до 96,6 %. Очевидно, что в третьем варианте загрузки брикетов были созданы условия, способствующие улёту молибдена в виде трехоксида в верхней части печи. В условиях третьего варианта загрузки брикетов при установленном технологическом режиме возникли условия, при которых внешний газовый поток имел непосредственный контакт с оксидной фазой металлизуемых брикетов.

Как видно из табл. 8.11, восстановление брикетов осуществлялось в "форсированном" режиме (вариант III). Так, цикл толкания уменьшен до 53 минут, расход газа увеличен до 420 м³/час. Оба эти фактора способствовали увеличению потерь молибдена за счет выноса его газовым потоком возгонов MoO₃.

Таким образом, третий вариант загрузки брикетов следует считать неудовлетворительным. Необходимо с целью снижения потерь молибдена увеличить время нахождения молибденсодержащей шихты в верхней зоне печи, значительно уменьшить расход конвертированного газа, снизить температуру первых двух зон до 1273...1323 К.

Полученные результаты промышленных испытаний свидетельствуют о высокой летучести трехоксида молибдена из концентрата. Следовательно, с целью уменьшения потерь молибдена необходимо добиваться максимального восстановления трехоксида до двуоксида при относительно низких температурах - летучесть MoO₂ низка даже при 1373 К [223].

В течение 1980 года цех железного порошка в опытно-промышленном порядке произвел 234 тонны металлизированного молибденсодержащего концентрата и поставил заводу "Днепроспецсталь". По данным балансовых плавок, проведенных в ЭСПЦ-1 завода "Днепроспецсталь", подтверждена высокая эффективность применения губчатого легирующего материала в качестве легирующей добавки молибдена при выплавке быстрорежущих сталей.

Таблица 8.12 - Химический анализ восстановленных брикетов

№ варианта	Порядковый № пробы	Содержание элементов, %							Остальное	Примечание
		Fe	Mo	C	S	O ₂	Si	P		
I	1	29,0	59,2	0,77	0,072	0,7	2,14	0,072	Оксиды Ca, Al, Mg	Кремний в металлизированном молибденсодержащем концентрате присутствует в виде оксидов
	2	26,6	61,7	0,53	0,084	0,5	2,41	0,084		
	3	27,8	59,8	0,51	0,088	0,7	2,62	0,088		
	4	26,4	58,0	1,20	0,083	1,3	2,48	0,083		
	5	27,2	61,0	0,91	0,071	0,7	2,41	0,071		
	6	26,0	62,0	0,79	0,076	0,6	2,62	0,076		
	среднее	27,15	60,28	0,78	0,079	0,75	2,45	0,079		
II	7	26,6	59,2	0,43	0,088	0,7	2,44	0,030		
	8	27,0	59,2	0,72	0,073	0,8	2,54	0,027		
	9	26,8	58,0	0,82	0,091	0,9	2,48	0,025		
	10	26,3	60,4	0,44	0,080	0,7	2,30	0,027		
	11	27,0	58,6	0,54	0,086	0,7	1,93	0,025		
	12	27,0	60,4	0,39	0,093	0,8	2,50	0,025		
	среднее	26,79	59,3	0,57	0,086	0,77	2,57	0,027		

Продолжение таблицы 8.12

№ варианта	Порядковый № пробы	Содержание элементов, %							Остальное	Примечание
		Fe	Mo	C	S	O ₂	Si	P		
	13	24,3	63,0	0,95	0,09	0,36	2,73	0,003		
	14	21,6	63,8	0,60	0,06	0,67	2,70	0,003		
	15	22,8	63,4	1,00	0,09	1,46	2,58	0,005		
	16	27,3	61,7	0,76	0,09	0,60	2,82	0,003		
	17	20,4	63,4	0,69	0,10	1,45	2,50	0,005		
	18	27,9	58,6	0,68	0,09	0,52	2,58	0,006		
	среднее	24,05	62,32	0,78	0,087	0,35	2,65	0,004		

170

Таблица 8.13 - Материальный баланс процесса восстановления молибденсодержащих брикетов в шахтных печах

№ барабанов	Загрузка "сырых" брикетов			Выгрузка металлизированных брикетов			Выход Mo, %
	Количество "сырых" брикетов, кг	Содержание Mo, %	Количество Mo (расч.), кг	Количество металлизированных брикетов, кг	Содержание Mo, %	Количество Mo, кг	
1	85,0	39,04	33,185	55,6	59,2	32,94	99,27
2	89,9	"	34,904	56,3	61,7	34,72	99,47
3	86,0	"	33,575	55,6	59,8	33,27	99,08
4	86,0	"	33,576	57,4	58,0	33,29	99,15
5	87,1	"	34,005	55,2	61,0	33,65	98,94
6	83,1	"	32,482	52,1	62,0	32,27	99,35
Средний							99,35
7	85,0	39,04	33,185	54,1	59,2	33,04	99,56
8	85,1	"	33,224	55,4	59,2	32,81	98,75
9	95,1	"	37,128	54,2	58,0	32,08	99,86
10	90,9	"	35,488	58,2	60,0	35,13	98,99
11	89,5	"	34,942	59,1	58,6	34,63	99,10
12	81,6	"	31,857	52,5	60,4	31,44	98,68
Средний							99,16

171

Продолжение таблицы 8.13

№ барабанов	Загрузка "сырых" брикетов			Выгрузка металлизированных брикетов			Выход Mo, %
	Количество "сырых" брикетов, кг	Содержание Mo, %	Количество Mo (расч.), кг	Количество ме- таллизированных брикетов, кг	Содержание Mo, %	Количество Mo, кг	
13	75,0	41,8	31,35	49,6	63,0	31,248	98,07
14	"	"	"	48,0	63,0	30,240	98,07
15	"	"	"	48,6	63,8	31,007	99,47
16	"	"	"	49,1	63,6	31,326	99,41
17	"	"	"	47,5	63,4	31,954	98,99
18	"	"	"	50,1	63,4	30,115	99,99
19	"	"	"	50,4	61,7	30,973	98,70
20	"	"	"	50,6	61,7	30,912	98,70
21	"	"	"	49,4	63,4	31,919	98,80
22	"	"	"	49,3	63,4	31,256	98,80
23	"	"	"	53,8	58,6	31,534	96,65
24	"	"	"	51,5	58,6	30,183	96,65
Средний							98,603

В ходе дальнейших испытаний необходимо исследовать процесс комбинированного восстановления молибденового концентрата в шахтных печах, при котором потери молибдена были бы минимальными.

8.3 Технологические параметры комбинированного восстановления брикетированного молибденового концентрата

За три года произведено 354 тонны нового легирующего материала в соответствии с требованиями временных технических условий ТУ 48-01-05-25-78 и ТУ 48-01.05-25-80.

Особенностью технологии является осуществление процесса восстановления технической трехокиси молибдена в закрытых емкостях (барабанах), что снижает потери молибдена и обеспечивает его высокий выход - более 99,0 %.

В изолированном от внешнего газового потока пространстве осуществляется восстановление трехокиси молибдена углеродом кокса. В этих условиях конвертированный газ, содержащий 74...77 % водорода, практически не участвует в реакциях удаления кислорода и играет вспомогательную роль, как защитная среда при охлаждении металлизированных брикетов в холодильнике.

Анализ недостатков технологии прямого восстановления концентрата показывает, что все они, в известной мере, связаны с применением стальных барабанов. Так, содержание углерода, кислорода, серы и фосфора в значительной степени зависит от условий восстановления концентрата. В этом смысле, изолирование реакционного пространства от конвертированного газа исключает возможность удаления серы и фосфора за счет взаимодействия их с водородсодержащими компонентами. Стальные барабаны имеют сравнительно высокую стоимость, требуют значительных трудовых затрат на их изготовление. Кроме того, операции загрузки брикетов в барабаны и выгрузки их из стаканов достаточно трудоемки и усложняют процесс обслуживания шахтных печей.

Изолирование реакционного пространства от конвертированного природного газа обуславливает также более высокий расход в процессе древесного угля.

Осуществление комбинированного восстановления связано с решением второй главной задачи промышленных исследований - разработки основ непрерывного технологического процесса получения металлизированного молибденового концентрата.

Суть эксперимента заключалась в том, что путем частичного разуплотнения стальных барабанов увеличивали контакт конвертированного газа с брикетами молибденового концентрата. Технологические параметры работы шахтных печей при этом не изменились. Исследования показали, что перейти к комбинированному восстановлению молибденового концентрата в шахтных панах при установленном технологическом режиме, не допуская увеличения потерь молибдена, не удается. Как было установлено по данным балансовых испытаний, при разуплотнении стаканов выход молибдена в процессе восстановления, в среднем, 98,6 %, в то время как при осуществлении процесса в стальных барабанах выход молибдена достигает 99,35...99,5 %.

На основе данных исследований кинетики комбинированного восстановления молибденового концентрата было установлено, что потери молибдена зависят от скорости нагрева и расхода газа, а также количества примесей в трехокиси молибдена.

Поскольку концентрация тугоплавких оксидных примесей в молибденовом концентрате относительно постоянная, то определяющими факторами величины потерь молибдена следует считать температуру и скорость газового потока в шахтной печи.

Основываясь на эти закономерности, программой исследований в промышленных условиях предусматривалось проведение экспериментов с целью выяснения влияния трех основных факторов на процесс восстановления молибденового концентрата, а именно, температуры на различных стадиях процесса, расхода конвертированного газа и цикла перегрузок стаканов. В промышленных условиях не предоставляется возможности установить долю влияния каждого из этих факторов на процесс восстановления, поэтому конечную степень

восстановления концентрата, выход по молибдену, качество продукта следует рассматривать как суммарное воздействие всех факторов.

Восстановление брикетированной молибденосодержащей шихты осуществляли при пониженных температурах верхних зон шахтных печей восстановления. Так, температура 1-ой зоны снижена с 1393 до 1273 К, 2-ой зоны с 1423 до 1323 К, 3-й зоны с 1446 до 1393 К. Температура 4-ой, 5-ой и 6-ой зон оставалась без изменений на уровне 1448...1453 К. Остальные параметры были такими же, как и в случае восстановления молибденосодержащих брикетов в закрытых емкостях:

- расход конвертированного газа - 420 м³/час;
- цикл перегрузок стаканов - 53 минуты.

В таком режиме было выпущено несколько партий металлизированного молибденового концентрата. В табл. 8.14 приведены результаты химического анализа полученного продукта по данной технологии, в табл. 8.15 даны расчеты материального баланса.

Из приведенных в табл. 8.14 данных следует, что снижение температур в верхней части печи обеспечивает допустимые (не более 1,0 %) потери молибдена при осуществлении комбинированного восстановления. Положительным является и тот факт, что в металлизированном концентрате стабилизировалось содержание остаточного кислорода и углерода, величина которых во всех партиях не превышала 1,0 %.

Положительные результаты первых экспериментов позволили перейти непосредственно к исследованиям комбинированного восстановления концентрата. Во второй части экспериментов брикетированная шихта загружалась в перфорированные стаканы по схеме, принятой при производстве губчатого железа [78]. Технологический режим восстановления имел следующие параметры:

- 1) Температуры по зонам печи: 1-я зона - 1223 К; 2-я зона - 1323 К; 3-я зона - 1393 К; 4, 5, 6 зоны - 1448 К.
- 2) Расход конвертированного природного газа - 280 м³/час;
- 3) Цикл перегрузок стаканов - 53 минуты.

В таком режиме в 1981 году произведена основная часть металлизированного молибденового концентрата. Результаты снятия материального баланса процесса комбинированного восстановления приведены в табл. 8.16. Они показывают, что при установленном техноло-

гическом режиме металлизации концентрата выход молибдена составляет 99,0 % мас. В табл. 8.17 приведены результаты химического анализа металлизованного концентрата промышленных партий, которые позволяют констатировать, что содержание кислорода, серы и фосфора в готовом продукте значительно снизилось по сравнению с уровнем их в металлизованном концентрате, полученном по первоначально разработанной технологии. Так, содержание кислорода снизилось с 1,5 до 0,77 %, содержание серы с 0,12 до 0,04 %, содержание фосфора с 0,027 до 0,006 %.

В опытным порядке 401 тонна металлизованного концентрата реализованы заводу "Днепросталь" для использования в качестве легирующего материала на основе молибдена.

В том же 1981 году проведены контрольные испытания получения металлизованного молибденсодержащего концентрата методом комбинированного восстановления обожженного концентрата в шахтных печах. Основные задачи, которые необходимо было решить в ходе испытаний:

- 1) Определение граничных технологических параметров, обеспечивающих высокую производительность печных агрегатов, минимальные потери молибдена и требуемое качество целевого продукта.
- 2) Установление доходных коэффициентов на 1 тонну металлизованного молибденсодержащего концентрата.

В качестве сырья, содержащего трехокись молибдена, использовали молибденовый концентрат марки КМо2 следующего химического состава, % вес.: Мо - 67,10; O - 27,2; Fe - 2,60; S - 0,08; P - 0,06; C - 0,07; Si - 0,37; ост. - CaO; SiO₂; Al₂O₃; MgO. Концентрат подвергали помолу в шаровой мельнице до Фракции 0,60...0,45 мм. Размолотый концентрат соответствующих фракций смешивали с древесным углем и каменноугольным песком при соотношении O/C, равном 1,8, и металлической дробью от 2,0 до 3,0 мм. В остальном процесс приготовления брикетированной шихты не отличался от предыдущих испытаний.

Полученные брикеты загружались в перфорированные стаканы из жаропрочной стали X25H20C2, которые подавались в печное пространство.

Таблица 8.14 - Химический состав восстановленных брикетов

Способ восстановления	№ опы- тов	Содержание элементов, %						
		Fe	Mo	Si	S	O ₂	P	C
Комбинированное восстановление брикетов в перфорированных стаканах	1	25,2	61,0	2,70	0,034	0,7	0,008	0,66
	2	25,1	60,2	2,20	0,053	0,6	0,009	0,66
	3	25,5	59,7	2,80	0,043	0,4	0,007	0,69
	4	24,5	57,5	2,70	0,025	0,5	0,008	0,65
	5	28,5	54,0	2,60	0,066	0,7	0,008	0,05
	6	25,6	56,0	2,45	0,027	0,4	0,007	0,70
Комбинированное восстановление брикетов в сеточке из нержавеющей стали	7	26,7	60,5	2,44	0,033	0,6	0,008	0,74
	8	30,0	60,1	2,50	0,019	0,8	0,007	0,86
	9	27,8	61,4	2,80	0,026	0,4	0,007	0,67
	10	29,6	58,3	2,30	0,018	0,6	0,007	0,77
	11	30,0	56,5	2,20	0,066	0,7	0,007	0,68
	12	29,6	58,4	2,40	0,021	0,7	0,007	0,70

Примечание: остальные оксиды кальция, алюминия, магния. Кремний в металлизированном молибденсодержащем концентрате присутствует в виде оксидов.

Таблица 8.15 - Материальный баланс комбинированного восстановления молибденсодержащих брикетов в шахтных печах

Способ загрузки брикетов в печь	№ опытов	Загружено "сырых" брикетов			Выгружено металлизированных брикетов			Выход Мо, %
		Количество "сырых" брикетов, кг	Содержание Мо в концентрате, %	Количество Мо в "сырых" брикетах (расч.), кг	Восстановленных брикетов, кг	Содержание Мо, %	Количество Мо (расч.) кг	
Брикеты загружались в перфорированные стаканы без уплотняющей обечайки	1	95	56,07	27,288	60,8	61,0	37,088	99,463
	2	-"	-"	-"	61,7	60,2	37,193	99,611
	3	-"	-"	-"	61,8	59,7	36,895	98,945
	4	-"	-"	-"	64,4	57,5	37,030	99,306
	5	-"	-"	-"	68,9	54,0	37,206	99,780
	6	-"	-"	-"	65,5	56,5	37,008	99,248
Среднее								99,248
Брикеты помещались в сеточки, которые находились на поверхности шихты в стакане	7	0,307	-"	0,120	0,215	60,5	0,130	100,0
	8	0,315	-"	0,124	0,203	60,1	0,122	98,674
	9	0,313	-"	0,123	0,210	61,4	0,129	99,998
	10	0,301	-"	0,118	0,214	58,8	0,126	99,980
	11	0,300	-"	0,118	0,223	56,5	0,126	99,990
	12	0,319	-"	0,125	0,202	58,4	0,122	97,849
Среднее								99,415

178

Таблица 8.16 - Материальный баланс процесса восстановления молибденсодержащих брикетов в шахтных печах

№ барабанов	Загружено "сырых" брикетов			Выгружено металлизированных брикетов			Выход Мо, %
	Количество "сырых" брикетов, кг	Содержание Мо, %	Количество Мо (расч.), кг	Количество восстановленных брикетов, кг	Содержание Мо, %	Количество Мо (расч.) кг	
1	85,0	39,04	33,186	54,1	59,2	33,04	99,56
2	85,1	-"	33,224	55,4	59,2	32,81	98,75
3	95,1	-"	37,128	54,2	58,0	32,08	99,86
4	90,9	-"	35,486	58,2	60,4	35,13	98,99
5	89,5	-"	34,942	59,1	58,6	34,63	99,10
6	81,6	-"	31,857	52,5	60,4	31,44	96,68
Среднее							99,16

179

Таблица 8.17 - Химический анализ восстановленных брикетов

Способ восстановления	Порядковый номер пробы	Содержание элементов, %						
		Fe	Mo	C	S	P	O ₂	Si
В барабанах с частичным разуплотнением (без крышек)	1	26,8	55,1	0,77	0,084	0,031	0,78	2,44
	2	27,0	59,2	0,94	0,076	0,028	0,93	2,48
	3	26,3	58,0	0,87	0,091	0,028	0,88	2,30
	4	26,0	60,4	0,91	0,079	0,027	0,73	1,93
	5	27,0	58,6	0,66	0,089	0,025	0,79	2,48
	6	25,4	60,4	0,75	0,093	0,027	0,87	2,37
	среднее	26,42	58,62	0,85	0,066	0,028	0,83	2,33

Примечание: остальные оксиды кальция, алюминия, магния. Кремний в металлизированном молибденосодержащем концентрате присутствует в виде SiO₂.

Восстановление производили в противотоке брикетов и восстановительного газа. Газовая смесь, содержащая в объеме, %: H_2 74,5 - CO 13,5 - CO_2 9,2 - CO/CO_2 - 0,68, подавалась в печное пространство через специальные вводы в нижней части печи. Было испытано 5 вариантов технологических параметров, которые приведены в табл. 8.18.

Из таблицы видно, что оптимальными следует считать параметры, соответствующие вариантам 2...4, так как они обеспечивают получение продукта со степенью восстановления 95,6...97,2 %, что значительно выше, чем при восстановлении оксидом молибдена и железа в обжиговой печи. Продукт, получаемый в обжиговой печи, содержит 2...7 % кислорода (обычно 2 %), что соответствует степени восстановления 74,2...92,4 %.

В процессе проявленных испытаний технологии получения КММ в шахтных печах определена оптимальная скорость движения открытых стаканов с брикетами по высоте муфеля, которая равна $2 \cdot 10^{-4}$ м/с. Это позволяет получать продукт с остаточным содержанием углерода 0,4...0,6 % и кислорода менее 0,6 % (в среднем 0,77 %), то есть степень восстановления равна 97,2 %. Прохождение стаканов со средней скоростью $2 \cdot 10^{-4}$ м/с расстояния 6,4 м по высоте печи соответствует по времени 10 часам.

Положительное влияние на процесс восстановления оказывает применявшийся во время испытаний конвертированный природный газ с содержанием водорода 74...77 %, особенно важную роль играет высокоактивный газообразный восстановитель при удалении последних порций кислорода. При уменьшении расхода конвертированного природного газа ниже $33 \text{ м}^3/\text{т. час.}$ процесс металлизации удлиняется во времени. Достигнутая при этом степень восстановления при заданном режиме не превышает 92 %.

Превышение расхода конвертированного газа сверх $39 \text{ м}^3/\text{т. час.}$ оказывает положительное влияние на скорость металлизации, однако потери молибдена резко возрастают и могут достигать более 1,2 %, что хорошо согласуется с данными работ [2, 83, 84].

Химический состав и выход молибдена в конечном металлизированном продукте, который был получен при технологических параметрах, соответствующих третьему варианту. Для сравнения

Таблица 8.18 - Технологические параметры процесса восстановления молибденового концентрата в шахтной электропечи комбинированным методом

Технологические параметры процесса восстановления	Показатели по вариантам				
	1	2	3	4	5
Средняя скорость продвижения стаканов по высоте муфеля, м/с	$1,74 \cdot 10^{-4}$	$1,88 \cdot 10^{-4}$	$2,0 \cdot 10^{-4}$	$2,14 \cdot 10^{-4}$	$2,38 \cdot 10^{-4}$
Время прохождения реакционной зоны, час	12	11	10	9	8
Расход конвертированного природного газа, м ³ /т.час	30	33	36	39	42
Средняя температура верхних двух зон печи, К	1253	1273	1293	1323	1343
Средняя температура нижних четырех зон печи, К	1423	1453	1503	1523	1553
Степень восстановления молибденового концентрата, %	95,4	96,3	97,2	95,2	95,2
Выход по молибдену, %	99,16	99,16	99,35	99,1	98,6

приведены в данные химического анализа металлизированного концентрата, полученного при тех же параметрах, но в закрытых емкостях.

Разработанный способ получения металлизированного молибденосодержащего концентрата в шахтных печах методом комбинированного восстановления брикетированной шихты осуществляется при температуре верхних двух зон печи 1273...1323 К, нижних четырех зон 1453...1523 К.

8.4 Совершенствование технологии и качества металлизированного молибденового концентрата

В шахтных печах восстановления рабочая температура нагревателей колеблется в пределах 1273...1453 К. Печи работают в непрерывном режиме. Коэффициент использования печей составляет 0,94. Приведенные данные свидетельствуют, что электрические шахтные печи имеют высокие эксплуатационные характеристики.

Однако при более глубоком анализе было установлено, что нагревательные элементы из сплава Х20Н80Т3 имеют ряд недостатков. Наиболее существенными из них являются ограниченная термостойкость (не более 1473 К) и высокая скорость газовой коррозии. Под воздействием газовой коррозии происходит уменьшение поперечного сечения нагревателя, а это, в свою очередь, приводит к локальному перегреву, а затем к выходу из строя нагревателя. Выход из строя нагревателей является нерегулируемым процессом. Вследствие этого снижается электрическая мощность печи и падает ее производительность.

Для реализации разработанного способа получения металлизированного молибденосодержащего концентрата комбинированным способом в соответствии с заданными технологическими параметрами проведены исследования по замене существующих нагревателей на элементы сопротивления с более высокой термостойкостью и сроком службы.

Анализ литературных данных показывает, что из всех известных сплавов максимальную рабочую температуру имеют железохромоалюминиевые сплавы, легированные титаном [230, 231].

По данным ЦНИИЧМ [188] сплав Х27Ю5Т был испытан в качестве нагревательных элементов в различных средах. Результаты испытаний показали, что их можно эксплуатировать при температуре до 1673 К на воздухе и до 1473 К в среде эндогаза.

Таблица 8.19 - Химический состав металлизированного концентрата и выход молибдена при прямом и комбинированном способе восстановления.

Способ восстановления	Порядковый номер пробы	Химический состав, %						Выход молибдена, %
		Fe	Mo	C	P	O ₂	Si	
Восстановление молибденового концентрата в закрытых емкостях (прямое восстановление)	1	29,0	59,2	0,77	0,077	0,9	2,14	97,6
	2	26,6	61,7	0,53	0,884	1*9	2,41	99,5
	3	25,3	59,8	0,51	0,088	1,7	2,62	98,8
	4	27,8	61,0	1,20	0,083	1,6	2,48	96,2!
	5	27,2	58,0	0,91	0,071	2,3	2,41	97,9
	6	26,0	62,0	0,79	0,076	2,1	2,63	98,2
Среднее значение		27,15	60,28	0,78	0,079	1,75	2,45	98,03
Восстановление (комбинированное) молибденового концентрата в открытых емкостях	7	24,3	63,0	0,95	0,09	0,7	2,73	99,27
	3	21,8	63,6	0,60	0,06	0,8	2,70	99,47
	9	22,8	63,4	1,00	0,09	0,9	2,58	99,08
	10	27,3	61,7	0,76	0,09	0,7	2,82	
	11	20,4	63,4	0,69	0,10	0,7	2,50	98,94
	12	27,9	58,6	0,68	0,09	0,8	2,58	115,36
Среднее значение		24,05	62,32	0,78	0,007	0,77	2,65	99,35

Гибку зигзагообразных проволочных нагревателей, начиная с диаметра 0,006...0,009 м, рекомендуется производить с подогревом. Для железохромалюминиевые сплавов в начале гибки - 1073 К, при окончании - 873 К.

Поскольку срок службы нагревателей ниже, чем у других элементов печи, особенно важны условия их работоспособности и заме-

ны. Для повышения стойкости хромалюминиевых нагревателей, работающих в восстановительных атмосферах, их необходимо предварительно окислить, то есть перед подачей атмосферы в печь включить ее на 2...3 суток в работу с воздушной атмосферой при температуре 1373...1423 К. После длительных простоев печи нагреватели следует подвергать окислению. Из-за большой хрупкости железохромалюминиевых нагревателей после нагрева свыше 1273 К ремонт их практически невозможен, и при выходе из строя нагревателя его целесообразно заменить запасным.

С учетом изложенного выше, в шахтных печах был испытан рекомендованный материал, сплав Х27Ю5Т [231], производство которого освоено на заводе "Днепроспецсталь".

Температура плавления сплава Х27Ю5Т - 1783 К, электрическое сопротивление 1 м сортового проката в мягком состоянии согласно ГОСТ 127664-77 составит для диаметра 0,010 м 0,016+0,020 Ом. Химический состав нагревательных элементов, испытанных в шахтных печах Днепровского алюминиевого завода, следующий, %: С - 0,05; Si - 0,6; Mn - 0,3; S - 0,015; P - 0,02; Cr - 27,6; Ni - 0,6; Ti - 0,85; Al - 5,3; Fe - ост. Из этого сплава сечением 0,010 м были изготовлены нагревательные элементы. Во время испытаний они находились в четвертой зоне, где температура наиболее высокая. Испытание нового сплава в качестве нагревателей на "живучесть" дали положительные результаты. Нагреватели из железохромалюминиевого сплава находились в работе более года и не разрушались, в то время как нихромовые элементы сопротивления работают не более трех-четырёх месяцев. При этом одновременно испытывалась прочность сварочных соединений испытываемых нагревателей, поскольку основной способ соединения зигзага токопроводом в печи является электросварка.

Известные электроды для сварки жаропрочных сплавов и электродные покрытия [232, 233], а также выпускаемые стандартные электроды (ОЗЛ-6, ОЗЛ-9, ЦЛ-10, НЗЛ/Х 30 и др.), применяемые для сварки жаростойких ферритных сталей, не позволяют получить сварные швы, обладающие достаточной жаростойкостью при технологических температурах, превышающих 1373 К в термических установках с конвертированным газом.

С целью повышения коррозионной стойкости и жаростойкости металла в среде конвертированного природного газа разработан состав электродного покрытия [234], мас. %:

Мрамор – 10...25.

Плавленый шпат – 20...30.

Ферротитан – 13...19.

Ферромарганец – 2...4.

Хром – 12...15.

Рутит – 2...8.

Алюминий – 13...20.

Алюминитрий – 2...6.

Электроды изготавливали методом окунания, стержней электрода - хромоникелевая проволока марки Св-07Х25Н13, диаметром 0,004 м, коэффициент веса покрытия 0,36...0,38. Сварные соединения выполняли из стержней 0,010 м высокохромистой стали ферритного класса марки Х27Ю5Т при следующих параметрах сварки: I св. 80...90 А, Ud = 28...30 В, d - 0,004 м, ток постоянный, обратной полярности. Химический состав металла шва мас. %: 0,07...0,08 С; 0,63...0,70 Si; 0,90...1,00 Mn; 27,4...28,1 Cr; 0,6...0,8 Ti; 6,0...8,0 Ni; 2,1...3,0 Al; S ≤ 0,02; P ≤ 0,03.

Образцы ферритной стали марки Х27Ю5Т, сваренные опытные электроды, испытывали в шахтной печи в рабочей среде конвертированного природного газа при температуре 1453 К. Длительность испытаний составила 1900 часов. Внешних и внутренних дефектов не обнаружено.

В процессе эксплуатации шахтных электрических печей не исключена возможность вибраций, толчков и других механических воздействий на элементы печи, в том числе и нагревателей, которые возникают вследствие "хлопков" (контакт конвертированного газа с кислородом окружающей среды).

При сварке высокохромистых сталей ферритного класса марок 15Х25Т, Х27Ю5Т и других в результате воздействия сварочного термического цикла появляется склонность к интенсивному росту зерна и связанному с ним охрупчиванию наплавленного металла. С целью повышения жаростойкости и уменьшения склонности сварных швов к охрупчиванию разработан состав электродного покрытия [267], ко-

торый обеспечивает ввод в сварной шов легирующих элементов, способствующих получению ферритно-аустенитной структуры. В опытных электродах в качестве электродного стержня использована хромоникелевая проволока марки Св - 06Х25Н12ТО. Никель, переходящий из проволоки в металл шва, способствует увеличению пластичности и получению аустенитной структурной составляющей.

Содержание компонентов разработанного электродного покрытия, мас. %:

Плавленый шпат – 17...19.

Феррохром азотированный – 8...11.

Феррохромбор – 23...27.

Окись алюминия – 17...23.

Мрамор – остальное.

Химический состав металла шва, %: менее 0,10 С; 0,6...0,7 Si; 0,8...1,0 Mn; 27,3...28,6 Cr; 6...7 Ni; 3,5...4,0 Al; 0,45...0,50 В; менее 0,03 S и P; 0,01 N₂.

Нагреватели, изготовленные из стали Х27Ю5Т и разработанные составы электрода и электродного покрытия обеспечивают надежную и стабильную работу шахтных печей при производстве металлургического молибденсодержащего концентрата. Промышленные испытания новых нагревательных элементов и разработанной технологии их соединений свидетельствуют о том, что коэффициент использования шахтных электрических печей может быть повышен от 0,94 до 0,99. Следовательно, это позволит получить дополнительно 400...500 тонн в год нового легирующего материала на существующих производственных мощностях цеха. При этом следует отметить, что стоимость нагревателей из сплава Х27Ю5Т более чем в 9 раз ниже стоимости нагревателей из сплава Х20Н80Т3.

Возможность комбинированного восстановления оксидных молибденовых концентратов не ограничивается получением продукта с высокой степенью восстановления и низким остаточным содержанием углерода.

В процессе совершенствования технологических параметров производства металлургического молибденсодержащего концентрата было установлено снижение содержания серы и фосфора после разгерметизации непрерывно движущихся емкостей с шахтой по высоте

реакционного пространства. Открываются возможности твердофазного рафинирования легирующего материала в процессе его получения.

Как известно, сера и фосфор в стали являются вредными примесями. С железом сера образует соединение FeS, температура плавления которого равна 1463 К. В твердом железе сера почти не растворяется. При затвердевании железа сера концентрируется в маточном растворе и выделяется в виде эвтектики по границам зерен. Температура плавления эвтектики около 1213 К. При температурах прокатки эвтектика представляет собой жидкие пленки по границам зерен и является причиной образования рвани и трещин. В твердой стали сера находится в виде сульфидных включений, которые понижают механические свойства стали.

Фосфор также является вредной примесью, поскольку, находясь в стали, он придает ей хрупкость и сильно повышает склонность к хрупкому излому. Фосфор повышает порог хладноломкости, то есть температуру резкого падения ударной вязкости. Поэтому максимально допустимое содержание фосфора в стали ограничивается довольно низким пределом, который с учетом требований к металлу и возможностей дефосфорации составляет от 0,020 до 0,040 % [9].

Следовательно, легирующий материал должен вносить в расплав стали как можно меньше вредных примесей, в том числе серы и фосфора.

Целью настоящих исследований, проведенных на оборудовании цеха железного порошка, является изучение факторов, влияющих на скорость рафинирования брикетированного концентрата от серы и фосфора и разработка технологии восстановления молибденового концентрата на основе полученных результатов.

В обожженном молибденовом концентрате, который был принят в качестве основного вида сырья для получения губчатого ферромolibдена, сера присутствует в виде соединений Mo₂S, MoS₄ и совсем незначительная часть (тысячные доли процента) FeS. Фосфор соединен в оксид P₂O₅.

В процессе восстановления молибденового концентрата древесным углем сера и фосфор не удаляются. Более того, часть серы вно-

сит в состав шихты каменноугольные пек, который используется в качестве связующего вещества при изготовлении брикетов.

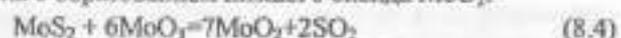
После прессования шихты брикеты охлаждают путем замачивания в проточной воде. При этом содержание влаги в брикетированной шихте, подаваемой в печное пространство, колеблется в пределах 1,6...2,0 %. Часть влаги образуется в печном пространстве в результате восстановления оксидов молибдена водородом конвертированного газа. Перегретые пары воды при температуре 1373 К взаимодействуют с сульфидом молибдена с образованием летучих соединений серы по следующей реакции:



Выше 773 К сульфиды молибдена взаимодействует с двуокисью углерода.



Сульфид молибдена может окисляться за счет кислорода триоксида молибдена с образованием низшего оксида MoO₂:



Изменение энергии Гиббса для реакции (8.4) выражается уравнением:

$$\Delta G_T = 4429 + 48,751gT - 218,52T \quad (8.5)$$

При 873 К равновесное давление SO₂ равно 52 МПа, а избыточное давление в шахтной печи колеблется в пределах: 784...1177 Па, поэтому реакция будет направлена в сторону образования двуоксида серы. G₂₉₈ = 891,6 кДж. Константа равновесия этой реакции [2]:

$$K = \frac{P_{\text{SO}_2}^2}{P_{\text{O}_2}^{1/2}} \quad (8.6)$$

Реакция, сопровождающаяся убылью свободной энергии практически необратима, окисление MoS₂ должно протекать при столь малой концентрации кислорода в газовой фазе. Для таких реакций решающее значение приобретает кинетика процесса [2].

По мере окисления частицы молибденита покрываются оболочкой образующейся трехокиси молибдена. Поэтому скорость окисления определяется структурной оксидной оболочкой, через которую кислород и сернистый газ должны диффундировать в противоположном направлении [2].

В газовой фазе реакционного пространства печи содержится 74...77 % водорода, который, взаимодействуя с молибденитом, газифицирует серу, образуя сероводород. Газообразные содержащие продукты реакции SO_2 и H_2S удаляются из печи вместе с потоком отработавшего восстановительного газа. Перфорированные емкости, в которых шихта движется по высоте муфеля, оборудованы центральными газопроницаемыми вставками, которые способствуют равномерному прогреву шихты и газообмену с атмосферой печи.

Дефосфорация металлизруемой шихты происходит по аналогичной схеме. При нагреве брикетов выше 773 К фосфор взаимодействует с водородом, образуя летучие фосфины типа PH_3 , а соединение P_2O_5 возгоняется при температуре 620 К. При незначительных концентрациях фосфора (около 0,05 %) в шихте эти реакции протекают при более высоких температурах (выше 1073 К).

Во избежание потерь молибдена в газовую фазу экспериментально показано, что восстановление MoO_3 до MoO_2 необходимо проводить со скоростью 5...7 град/мин до температуры 823 К, так как образование MoO_2 при этой температуре успевает завершиться. В производственных условиях оптимальная приведенная скорость нагрева брикетов достигается при движении емкостей с шихтой по высоте муфеля со скоростью $1,88 \cdot 10^{-4}$... $2,14 \cdot 10^{-4}$ м/с. При быстром нагреве концентрата возможно оплавление брикетов с образованием легкоплавких соединений молибдена [2].

Снижение скорости нагрева шихты менее 5 град/мин приводит к снижению производительности печных агрегатов, остаточное содержание серы и фосфора в этом случае не превышает 0,03 и 0,007 % соответственно.

На скорость газификации серы и фосфора в процессе комбинированного восстановления молибденового концентрата существенное влияние оказывает скорость газового потока. Экспериментально установлено, что скорость движения конвертированного газа 0,028...0,032 м/с в реакционной зоне является величиной оптимальной при избыточном давлении в пределах 784...1177 Па.

В ходе промышленных испытаний процесса металлизации молибденового концентрата установлена зависимость степени рафини-

рования получаемого продукта от изменения технологических параметров [96]. Полученные данные приведены в табл. 8.20.

Таблица 8.20 - Зависимость степени рафинирования металлизированного молибденсодержащего концентрата от изменения технологических параметров процесса восстановления обожженного молибденового концентрата.

Технологические параметры	Показатели				
	Содержание водорода в конвертированном природном газе, %	69	73	77	77
Скорость нагрева шихты, град/мин	5	6	7	7	7
Скорость газового потока, м/с	0,028	0,030	0,032	0,040	0,042
Степень восстановления молибденового концентрата (среднее значение), %	96,4	96,4	97,0	97,2	97,4
Выход по молибдену, %	99,42	99,33	99,30	98,2	98,0
Во сколько раз снизилось содержание серы (среднее значение)	3-4	4-6	4-6	5-6	5-6
Во сколько раз снизилось содержание фосфора (среднее значение)	4-6	5-6	5-6	6-7	6-7

Использование разработанной технологии получения губчатого ферромolibдена в сравнении с базовой технологией обеспечивает следующие преимущества:

- снижение содержания серы и фосфора в металлизированном концентрате в 4-6 раз за счет выбора оптимальных технологических параметров комбинированного восстановления в шахтных печах конструкции Днепровского алюминиевого завода; содержание серы и фосфора в металлизированном концентрате значительно ниже, чем в ферромolibдене, который производится отечественной промышленностью по ГОСТ 4759-79;

- расширение сортамента вылавляемых сталей, а также улучшение их качества за счет применения металлизированного молибденсодержащего концентрата с низким содержанием серы и фосфора;

- увеличение степени восстановления до 96,4...97 % и коэффициента выхода по молибдену более 0,99 за счет выбора оптимальной скорости нагрева и величины скорости газового потока.

В табл. 8.21 приведен результаты химического анализа металлизированного молибденсодержащего концентрата, полученного в закрытых контейнерах и комбинированным методом в оптимальном технологическом режиме.

Таблица 8.21 - Химический состав металлизированного молибденсодержащего концентрата, полученного различными способами.

Способ восстановления	№№ проб	Содержание элементов, %							
		Fe	Mo	O	C	Si	Cu	S	P
Прямое восстановление концентрата в закрытых контейнерах	1	26,4	58,3	0,93	0,86	2,86	0,81	0,12	0,027
	2	28,0	61,0	0,84	0,94	3,61	0,46	0,11	0,028
	3	29,3	60,0	1,31	1,61	3,29	0,53	0,126	0,023
	4	31,7	59,4	0,98	1,70	3,41	0,83	0,097	0,041
	5	28,0	58,9	0,79	2,03	3,39	0,74	0,088	0,033
	6	29,4	68,0	1,12	1,31	2,94	0,64	0,114	0,029
Среднее		28,8	59,28	0,99	1,41	3,25	0,67	0,108	0,030
Комбинированное восстановление в оптимальном технологическом режиме	7	27,4	59,6	0,64	0,61	3,60	0,50	0,015	0,004
	8	27,0	58,0	0,71	0,80	3,25	0,60	0,023	0,004
	9	34,8	64,0	0,48	0,53	3,28	0,55	0,030	0,004
	10	23,4	64,4	0,36	0,46	3,78	0,45	0,008	0,003
	11	32,0	59,2	0,68	0,71	3,71	0,33	0,007	0,005
	12	26,0	59,1	0,57	0,49	3,36	0,39	0,019	0,007
Среднее		24,43	60,72	0,687	0,60	3,347	0,412	0,017	0,005

Далее проведены исследования в направлении интенсификации технологического процесса получения губчатого ферромolibдена. Программой исследований было предусмотрено два пути увеличения производительности печных агрегатов. В первом случае необходимо

было получить возможность реализации двухстадийного процесса восстановления с увеличением температуры на последней стадии удаления кислорода. Во втором случае - увеличить скорость металлизации за счет ввода каталитических добавок в шихту.

Существующие в цехе железного порошка шахтные печи восстановления не имеют резервной мощности. Как уже отмечалось, коэффициент использования печей по отчетным данным за последние годы составляет 0,94. Шахтные электрические печи сопротивления при известных достоинствах имеют ряд существенных недостатков, в том числе ограничивающую (не выше 1403 К) рабочую температуру на нагревателях, что не позволяет увеличить скорость удаления кислорода на последних стадиях восстановления. Продолжительность цикла восстановления шихты составляет, в среднем, 16 часов. К числу недостатков шахтных печей следует отнести высокий расход жаропрочных хромоникельсодержащих сталей и низкий коэффициент использования полезного объема печи.

С учетом требований современного производства, печной агрегат для металлизации молибденового концентрата должен обладать высокой производительностью, обеспечить непрерывность ведения процесса, кроме того, он должен быть размещен на существующих в цехе площадях без коренной реконструкции цеха.

С целью выбора агрегата и разработки технологии металлизации молибденового концентрата в качестве объекта исследований была выбрана индукционная тигельная печь. Первые исследования по восстановлению рудных молибденовых концентратов были проведены на индукционной печи ИАТ-6 цеха электротермического силумина и кремния Днепровского алюминиевого завода.

Испытывался ретортный вариант, который предусматривал металлизацию брикетированной шихты путем нагрева стальной реторты, помещенной в тигель печи. Реторта изготовлена из листовой стали марки ст.40, толщиной 0,01 м по размерам тигля печи ИАТ-6. Верхняя часть реторты (крышка) крепилась к корпусу болтовыми соединениями. Уплотнение - шнуровой асбест. Для замера температуры были установлены две термопары, которые вставлялись в трубы через специальные уплотнения. Одна термопара размещалась по осевой линии реторты, вторая на расстоянии 0,1 м от стенки корпуса ретор-

ты. Таким образом, конструкция реторты позволяла замерить температуру в центре реторты и на верхней поверхности на любой высоте от ее основания.

Реторта была заполнена сырыми молибденсодержащими брикетами в количестве 3250 кг, что составляло примерно 3/4 всего объема реторты. Общий вес брикетов с ретортой составил 4450 кг.

На верхней части реторты установлена газовая свеча для дожигания газообразных продуктов процесса коксования и восстановления брикетов. После установки реторты в печь было подано напряжение на индуктор. В момент включения электрические параметры были следующие:

Мощность печи - 0,35 мВт.

Сила тока - 1,2 кА.

Напряжение - 0,4 кВ.

$\cos \varphi$ - 0,975.

Через 40 минут с момента включения температура на поверхности реторты составила 923...973 К, через 60 минут мощность снижена до 0,2 мВт. Спустя 12 часов после включения температура на поверхности реторты достигла 1473 К, в наружном слое брикетов - 1223 К и в центре - 673 К. Дальнейший нагрев реторты был прекращен в связи с ограниченной термостойкостью тигля печи.

После охлаждения печи реторта была вскрыта, отобраны пробы брикетов на химический анализ. Результаты химического анализа показали, что полученный продукт, в среднем, содержит 3,5 % углерода, 3,5...4,0 % кислорода. Достигнутая степень восстановления составила 85,5 %.

В результате проведенных испытаний установлено, что ретортный вариант индукционного нагрева молибденсодержащей шихты с целью ее металлизации не может быть рекомендован для промышленного использования, так как основная часть тепла выделяется в теле самой реторты, что ограничивает возможности использования электрической мощности для глубинного нагрева брикетированной шихты.

На полупромышленной индукционной установке ИСТ-016 опытного участка распыления Броварского завода порошковой ме-

таллургии проведены испытания по прямому нагреву молибденсодержащих брикетов за счет индуктирования в них токов.

В проводимых опытах использовали брикеты, изготовленные по известной технологии в количестве 75 кг. Принят следующий порядок загрузки брикетированной шихты. На дно тигля загружали 15 кг металлизированных брикетов молибденового концентрата, что составило 16,6 % от общей массы садки. Сверху тигель заполнился до верхнего "среза" сырыми брикетами. Общая масса садки составила 90 кг. Верхняя часть тигля уплотнялась крышкой с асбестовой прокладкой.

Нагрев проводили с постепенным увеличением мощности до 55 кВт. Так, по истечении 65 мин с момента подачи напряжения снимаемая мощность составляла 45 кВт, $\cos \varphi$ был равным 0,97.

Отходящие газы сжились на выходе, образуя факел высотой 0,5...0,7 м. Дальнейший нагрев проводился с медленным увеличением мощности. Через 120 минут температура в печном пространстве повысилась до 1523 К. Выдержка при этой температуре длилась 120 минут.

В результате проведенных исследований установлено, что нагрев молибденсодержащих брикетов происходит по всему объему. В начальный период имелись места локализованного нагрева на границах брикет-брикет, брикет-тигель. При достижении температуры 773...973 К электрический режим стабилизировался и места локализованного нагрева исчезли.

Исследованиями прямого нагрева шихты установлено, что брикеты молибденсодержащей шихты обладают удовлетворительной электромагнитной проницаемостью. В опытах удалось достичь 99 % восстановления брикетов. Важно отметить, что в процессе металлизации брикеты не сваривались в общий блок и легко извлекались из тигля после охлаждения.

С целью расширения исследований было принято решение о проведении экспериментов по индукционному нагреву молибденсодержащей шихты на промышленной индукционной печи ИСТ-7 ЭСПЦ-1 завода «Днепроспецсталь». Индукционная печь ИСТ-7 имеет следующие технические характеристики:

Напряжение генератора - 1,5 кВ.

Ток генератора - 1,2 кА.

Ток возбуждения генератора - 80 А.
 Ток возбуждения возбудителя - 5 А.
 Ток печи - 6 кА.
 Мощности печи - 1,8 МВт.

Загрузка брикетов в тигель производилась с помощью мостового крана. Перед загрузкой температура тигля была 873 К. Общий вес садки составил 2198 кг сырых брикетов. Печь после загрузки уплотнялась в верхней части тигля крышкой. Параметры индукционного нагрева шихты в печи ИСТ-7 приведены в табл. 8.22.

Таблица 8.22 - Параметры индукционного нагрева брикетированной молибденсодержащей шихты в тигле печи ИСТ-7

№ пп	Контрольное время, мин	Напряжение печи, кВ	Ток печи, кА	Cosφ	Мощность, МВт	Температура шихты, К
1	1	0,80	0,40	0,98	0,24	293
2	15	1,05	0,45	0,97	0,25	633
3	30	1,50	0,55	0,96	0,45	923
4	45	1,50	0,58	0,95	0,60	1153
5	85	1,60	0,60	0,96	0,62	1393
6	125	1,50	0,62	0,97	0,64	1523

В результате проведенных промышленных испытаний по нагреву брикетированного молибденового концентрата установлено:

- брикеты нагревались равномерно по всему объему тигля с увеличением температуры до 1523 К;

- средняя скорость нагрева шихты составляла 19 град/мин, что значительно превышает скорость нагрева в шахтных печах сопротивления;

- индукционные печи типа ИСТ-7 и ИСТ-6М1 могут быть использованы в качестве базового агрегата для просектирования промышленной печи непрерывного действия, предназначенной для металлизации брикетированных молибденовых концентратов.

На основании результатов исследования индукционного нагрева шихты для металлизации молибденовых концентратов установлена

принципиальная возможность разработки технологии двухстадийного процесса получения металлизированного молибденового концентрата [80]. Отличительной особенностью данной технологии от технологии восстановления концентрата в шахтных печах сопротивления является нагрев шихты при относительно низких температурах 973...1223 К в течение 4...9 часов на первой стадии во избежание потерь легирующих металлов в виде возгонов, а затем, когда брикеты содержат смеси низких оксидов MoO₂ и Mo, осуществляется довосстановление при температуре 1373...1723 К в течение 2...6 часов на второй стадии. Вторая стадия восстановления проводится при прямом (индукционном) нагреве шихты, что позволяет увеличить скорость удаления последних порций кислорода.

Сравнительные данные технико-экономических показателей технологии получения металлизированного молибденсодержащего концентрата в шахтных печах сопротивления, которые применяются на Днепровской алюминиевой заводе, и разработанной с индукционным нагревом шихты в две стадии приведены в табл. 8.23.

Применение индукционного нагрева в процессе металлизации брикетированной шихты, содержащей молибден, по сравнению с базовой обеспечит: увеличение удельной производительности печи в 1,3...1,5 раза за счет прямого подвода тепловой энергии в реакционную зону; выход по молибдену близкий к 100 %; снижение удельного расхода электроэнергии в 1,9...2,2 раза за счет прямого (глубинного) нагрева металлируемой шихты.

С целью интенсификации процесса восстановления концентратов молибдена проведены исследования с вводом увлажнителя в состав шихты. В качестве увлажнителя использовалась вода при температуре 333...363 К. В опытах, которые проводились в промышленных условиях Днепровского алюминиевого завода, испытан гидрометаллургический молибденовый концентрат, поставляемый по ГОСТ 212-76 марки КМГ-1. Концентрат имел следующий химический состав, %: Mo - 56,4; P - 0,01; Cu - 0,01; Sb - 0,01; As - 0,04; SiO₂ - 0,46; Na₂O - 0,63; WO₂ - 3,0. (Содержание других элементов ГОСТом не регламентируется). Влажность концентрата различных партий колебалась в пределах 0,5...4,3 %.

Таблица 8.23 - Технико-экономические показатели одно- и двух-стадийной технологией металлизации молибденового концентрата

Технология восстановления и номер партии	Технологические параметры процесса восстановления					Удельный расход электроэнергии, кВт·ч/т	Удельная производительность, т/ч
	Температура процесса восстановления, К		Время восстановления, ч		Температура охлаждения, К		
	I стадия	II стадия	I стадия	II стадия			
Существующая технология комбинированного восстановления в шахтных электрических печах сопротивления, I партия			16		353	2280	0,281
Технология с индукционным нагревом молибденосодержащей шихты, 2 партия	973	1373	9,0	6,0	333	1200	0,342
	1098	1546	6,5	4,0	363	1200	0,351
	1223	1723	4,0	2,0	363	1200	0,375

Введение в состав шихты увлажнителя позволило практически исключить механические потери концентрата и, что главное, сделать

его реагентом комбинированного восстановления оксидов молибдена в печных агрегатах.

Воздействие увлажнителя на процесс восстановления молибденового концентрата заключается в том, что при испарении влаги в зоне коксования и предварительной металлизации в брикетах создается дополнительная пористость, способствующая увеличению поверхности реагирования, а, следовательно, и увеличению скорости восстановления.

В ходе исследований были испытаны различные составы шихт с концентрацией увлажнителя от 1,0 до 7,0 %.

При использовании известного состава шихты без увлажнителя, выход сырых брикетов в процессе их приготовления составляет в средней 88...90 %, производительность печи восстановления составила 240,5...254,2 кг/час.

При использовании разработанного состава шихты с увлажнителем достигается более высокий уровень указанных показателей:

- выход сырых брикетов из шихты 92...93 %;
- степень восстановления брикетов при восстановлении в шахтных печах 96,9...98,3 %;
- производительность печных агрегатов составила 263,1...301,4 кг/час.

Металлизированный молибденосодержащий концентрат проявил широкую апробацию при выплавке инструментальных сталей, легированных молибденом, однако область его применения не ограничивается сталеплавильным производством. Так же, как и железная губка, металлизированные молибденовые брикеты легко измельчаются до получения порошка необходимой тонны.

Молибденовый порошок может применяться как легирующая добавка при изготовлении сварочных электродов и порошковой проволоки для наплавки. С целью повышения качества наплавляемого металла и износостойкости при контактно-ударном нагружении в разработанный состав порошковой проволоки введен металлизированный концентрат в количестве 5...11 %, размолотый до соответствующих фракций. Наибольший эффект износостойкости достигается за счет образования в сварном соединении карбида ванадия VC. Поступником углерода в шихте является порошок восстановленного

молибденового концентрата. Комплексное легирование ванадием совместно с молибденом хромомарганцовистых сталей увеличивает износостойкость металла шва из-за образующихся фаз Лавеса типа FeMo [231, 234 - 236].

Наряду с этим целесообразно использование металлизированного концентрата при изготовлении электродных материалов для сварки конструкций и изделий из аустенитных хромоникелевых сталей, которые эксплуатируются в щелочных хлорсодержащих средах целлюлозно-бумажной промышленности.

Разработан состав шихты порошковой проволоки для сварки и наплавки высокохромистых сталей ферритного класса, который позволяет повысить жаростойкость и снизить склонность к охрупчиванию наплавленного металла.

9 ТЕХНИКО-ЭКОНОМИЧЕСКАЯ ЭФФЕКТИВНОСТЬ ПОЛУЧЕНИЯ МЕТАЛЛИЗОВАННЫХ МЕТАЛЛОКОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ МОЛИБДЕНА, ВОЛЬФРАМА И ХРОМА И ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ИХ В КАЧЕСТВЕ ЛЕГИРУЮЩИХ МАТЕРИАЛОВ

9.1 Оптимизация состава металлизированного концентрата для легирования мартеновской и конверторной стали

Классическое совершенствование металлургии молибденовых концентратов в системах без появления жидких фаз сопряжено с оценкой современных сырьевых и экономических ресурсов. В первую очередь следует учитывать резкое уменьшение поставок молибденовых концентратов на рынок потенциальных потребителей, снижение концентрации ведущего элемента в молибденсодержащем сырье, значительный скачок цен на сырьевые и энергоресурсы. Вместе с тем, спад производства металлопродукции открывает перспективу использования резерва мощностей нагревательных печей, имеющегося практически на всех участках передельных и обрабатывающих цехов. Поэтому результаты более глубокого изучения кинетических закономерностей восстановления оксида молибдена углеродом и использования для их разработки технологий получения легирующих материалов с наперед заданными технологическими свойствами с учетом приведенных факторов, оказывающих определяющее значение на технико-экономическую эффективность сквозного использования молибденсодержащего сырья, представляют практический интерес.

Восстановление оксидов металлов, осуществляемое за счет присутствующего в системе углерода, принадлежит к группе важнейших металлургических процессов, перспективы использования которых далеко не исчерпаны. Наибольшее распространение должны получить те процессы, которые не имеют жестких ограничений по углероду [71, с. 242, с. 260]. Однако на практике традиционное противоречие заключается в получении стандартного ферромолибдена силикоалюмотермией и металлического молибдена дорогостоящими методами порошковой металлургии, а использование их на 75 % [87, с. 309] (по дан-

ным [83, с. 397, 217] на 95 %) предназначено для легирования стали мартенситного класса и чугунов, где углерод играет определяющую роль в формировании упрочняющих фаз через карбидообразование тугоплавких элементов, что усложнено технологически и экономически неоправданно.

Целью настоящей работы явилось совершенствование состава, технологии получения и использования губчатого молибдена для расширения возможностей введения его в сталь, а конкретные задачи заключались в углублении исследованной термодинамических и кинетических закономерностей восстановления молибдена в системе Mo-O-H.

Как показано в работе [217], основной причиной потерь молибдена при металлизации концентрата и его использовании при выплавке стали является высокая летучесть триоксида молибдена, которая описывается линейной зависимостью $\lg l = -(862,85/T) + 0,3245$.

В течение эксплуатации технологии получения металлизированного молибденового концентрата проблема уменьшения потерь молибдена в газовую фазу длительное время решалась путем обеспечения низкотемпературного нагрева шихты и повышенного давления в период перехода высших оксидных соединений к низшим. Однако восстановление низших оксидов до молибдена протекает в диффузионной области, и на его долю приходится большая часть затрат времени и энергии [129, 217, 227]. Исследованиями установлена достаточная степень восстановления молибдена из концентрата (40 %), достижение которой обеспечивает отсутствие легковозгоняемого триоксида молибдена [165, 237-239], и в исследуемых температурных пределах в системе исключаются значительные потери молибдена в газовую фазу. Следовательно, температура восстановления в исследуемых пределах не оказывает определяющего значения на скорость сублимации соединений молибдена. Поэтому дальнейшее повышение степени восстановления не лимитируется потерями молибдена за счет сублимации, и для резкого увеличения скорости восстановления целесообразно перенести процесс удаления остаточного кислорода в жидкую ванну.

В процессе освоения производства губчатого ферромolibдена методом комбинированного восстановления молибденовых концен-

тратов определяющая роль в удалении кислорода из окислов молибдена принадлежит твердому углероду и только 17,5-19,5 % – водороду конвертированного природного газа [239].

Восстановление протекает по реакциям, приведенным на рис. 9.1.

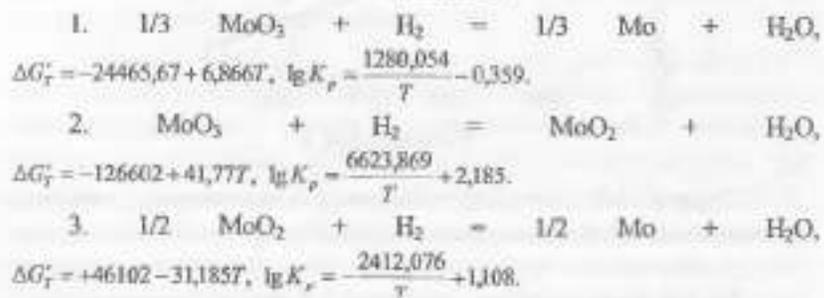
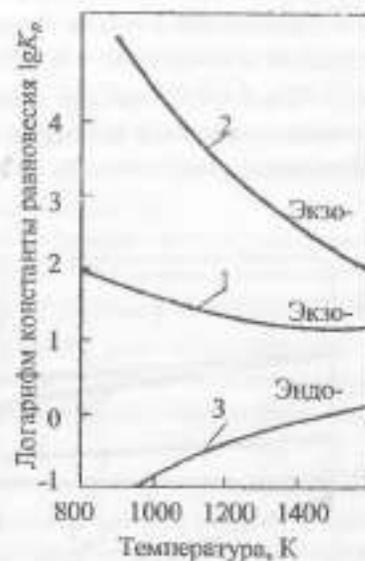


Рисунок 9.1 - Зависимость логарифма константы равновесия водородного восстановления оксидов молибдена по реакциям 1-3 от температуры

Восстановление триоксида водородом протекает по стадиям с образованием металлизированного продукта (реакция 1) и диоксида молибдена (реакция 2). Оба процесса сопровождаются выделением теплоты. С повышением температуры равновесие реакций смещается в сторону исходного вещества – триоксида молибдена. Восстановление диоксида молибдена водородом до металлического молибдена (реакция 3) сопровождается поглощением теплоты. Повышение температуры способствует увеличению выхода годного продукта. Эта стадия является лимитирующей. При 1473 К знак ΔG_T^* изменяется, а выше 1473 К равновесие реакции смещается в сторону металлизированного продукта, чем и обусловлена необходимость проведения процесса выше 1473 К.

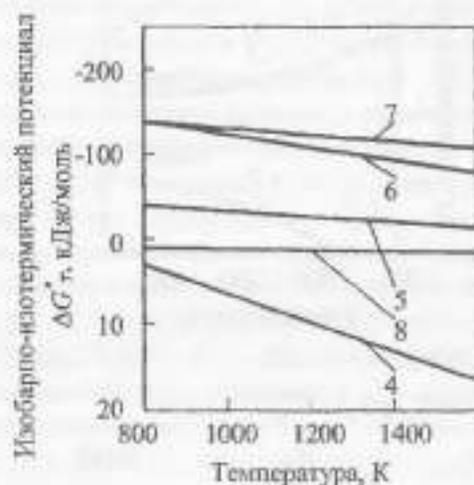
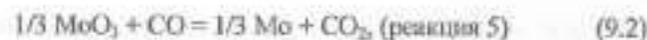
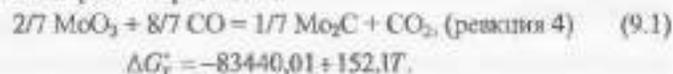


Рисунок 9.2 - Влияние температуры на величину изобарно-изотермического потенциала реакции (4)-(8)

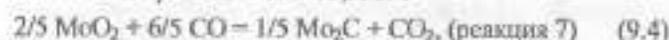
Так как контакт твердого углерода с восстанавливаемыми оксидами крайне несовершенен процесс удаления кислорода облегчается участием газовой фазы по реакциям:



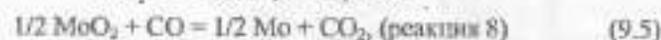
$$\Delta G_T^* = -61051 + 26,6057T.$$



$$\Delta G_T^* = -202187 + 75,3357T.$$



$$\Delta G_T^* = -168613,2 + 36,4787T.$$



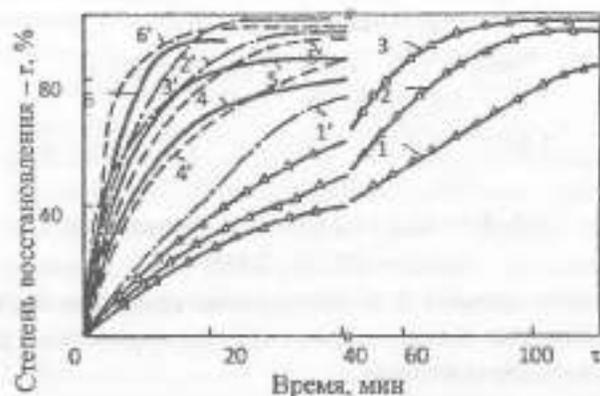
$$\Delta G_T^* = +9517,5 + 2,2777T.$$

Как видно из рис.9.2, в исследуемом интервале температур наиболее предпочтительными являются условия протекания реакций карбидообразования молибдена.

Вероятность получения безуглеродистого продукта восстановления ничтожно мала. Это хорошо согласуется с ранее полученными результатами восстановления различными восстановителями. Следовательно, установленная закономерность может быть использована при формировании качественного состава металлизированного молибдена, а величина остаточного углерода будет определяться кинетикой восстановления.

Исследования кинетики восстановления газовым и твердым углеродом выполнены по методике [129] с усовершенствованиями. Кинетические кривые восстановления молибденовых концентратов водородом и углеродом представлены на рис. 9.3.

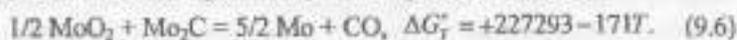
Из рисунка видно, что скорость восстановления молибдена из концентратов зависит практически от двух факторов – температуры и вида восстановителя, причем определяющим является температура, которая обуславливает разность скоростей восстановления. Это наглядно проявляется при тепловой обработке образцов при 1373 К – наблюдается более высокая скорость восстановления углеродом относительно восстановления водородом. При достижении степени восстановления 60...85 % эта разность существенна. В этих условиях легко протекает реакция газификации углерода с образованием оксида углерода, который активно участвует в удалении кислорода из оксидов молибдена. Это косвенно подтверждается составом отходящей газовой фазы (80...92 % CO).



Расход водорода — $25 \cdot 10^{-7} \text{ м}^3/\text{с}$, линейная скорость потока — $0,035 \text{ м/с}$. При восстановлении углем соотношение кислорода и углерода в шихте — 1,83. Температуры восстановления, К: 1, 1', 4, 4' — 1173 К; 2, 2', 5, 5' — 1273 К; 3, 3', 6, 6' — 1373 К.

Рисунок 9.3 — Кинетика восстановления водородом (1...3, 1'...3') и древесным углем (4...6, 4'...6') молибденовых гидрометаллургического (1...6) и обожженного (1'...6') концентратов [201].

С точки зрения возможностей снижения угара молибдена при введении его в сталь наиболее предпочтительны соединения остаточного углерода в целевом продукте — карбиды молибдена типа Mo_2C , которые не обладают заметной скоростью сублимации до 2273 К. Их разрушение наиболее вероятно при температуре $> 1673 \text{ К}$:



Для подтверждения ожидаемых результатов теоретического обоснования получения металлизированного полупродукта в шахтных муфельных печах получены промышленные партии молибденового концентрата со степенью восстановления 63...77 % (содержание кислорода 3...10 % (по массе)) и остаточным содержанием углерода 3...7 % (по массе). Содержание ведущего элемента находилось в пределах 54,0...61,4 % (по массе) [среднее значение 60,3 % (по массе)].

Выход годного по молибдену в испытанных партиях достиг 99,415 % (среднее значение по массе), а граничные значения некото-

рых партий колебались в пределах от 98,684 до 99,998 %. В остальном все сопутствующие примеси находились в соответствии с требованиями ТУ 48-5-224-81, % мас.: Cu — 0,67...0,93, S — 0,023...0,033, P — 0,028...0,030, Al_2O_3 , CaO, SiO_2 , MgO — 14...19, Fe — остальное [238]. Плотность используемых брикетов из металлизированного молибденового концентрата колебалась в пределах $3,2...3,6 \text{ г/см}^3$.

Подготовленный металлизированный материал в барабанах массой по 100 кг заваливали на подику 50-т конвертора под лом, а затем заливали чугун. Продувку кислородом металлошихты и все последующие операции осуществляли по действующей технологии без каких-либо значимых отклонений.

Традиционно на этих марках стали для легирования расплава молибденом используют стандартный ферромolibден ФМо 60. В последнее время для восполнения дефицита молибдена начали применять лигатуру АМТ с содержанием ведущего элемента 48...52 % мас., выпускаемую по ТУ 48-4-365-75.

Промышленные испытания технологии конверторного производства стали проведены с использованием нового легирующего материала с относительно низкой степенью восстановления и избыточным содержанием восстановителя на марках 09ХМ и 38ХМ. Количество вводимого в конвертор металлизированного концентрата задавали из расчета на нижний граничный предел молибдена на этих марках стали и отсутствия легированных молибденом отходов в твердой части шихты. Доводку расплава металла по молибдену проводили в конверторе и частично в ковше. Степень усвоения молибдена достигла 0,94...0,96, что выше степени усвоения из ферромolibдена (0,85...0,89) и несколько ниже чем из лигатуры (0,98...0,99). Полученный металл соответствовал требованиям сызачного контроля по ОСТ 14.21-77, а по неметаллическим включениям проведено металлографическое исследование в соответствии с ГОСТ 1778-70, где подтверждено допустимое их содержание. Скорость растворения молибдена в расплаве стали из металлизированного концентрата в 7...8 раз выше, чем из стандартного ферромolibдена [217, 138, 240], имеющих губчатую и плавленную структуру соответственно. Это позволяет снизить окислительный потенциал элемента в жидкой стали, что является причиной снижения угара при высоких концентрациях в

стали молибдена [129]. Остаточное содержание углерода (3...7 % мас.) в испытанных партиях губчатого ферромolibдена при низких расходных коэффициентах на выплавляемой стали (0,008...0,021) не оказывает определяющего влияния на концентрацию углерода в стали, но является главным фактором в предотвращении окисления молибдена при растворении его в стали, так как остаточный углерод практически полностью связан в карбиды молибдена.

Этот же предотвращающий от окисления молибдена фактор при использовании лигатуры принадлежит дорогостоящему алюминию, степень усвоения молибдена из которой ближе к единице. Повышение экономической эффективности использования губчатого молибдена при выплавке конверторной стали 09ХМ и 38ХНМ достигается за счет повышения степени усвоения молибдена и повышения производительности печного агрегата и составила 1,4...1,7 руб. на 1 руб. дополнительных капитальных вложений (расчет выполнен по новой методике ресурсосбережения при использовании молибденосодержащих материалов [131]).

Анализ термодинамических закономерностей восстановления оксидов молибдена в гетерогенной системе Mo-O-C-N свидетельствует о том, что процесс получает развитие через стадию карбидообразования. Вероятность получения металлического молибдена без связанного углерода несоизмеримо мала. Установлена оптимальная степень восстановления концентрата для легирования расплава стали молибденом. Она составляет 63...77 % при остаточном содержании углерода 3...7 % мас. Процесс получения нового легирующего материала на основе молибдена позволяет сократить время восстановления, исключить использование конвертированного природного газа и снизить энергетические затраты на 22...38 %. При легировании молибденом конверторной стали 09ХМ и 38ХНМ степень усвоения молибдена из полученного молибденового концентрата расплавом металла составляет 0,94...0,96. Процесс довосстановления молибдена из низших оксидов протекает в расплаве стали практически одновременно с его растворением. Это позволяет производить на этих марках внепечное легирование расплава молибденом металлизированного концентрата в ковше.

9.2 Математическое моделирование параметров производства губчатого ферромolibдена

В процессе металлизации молибденосодержащих материалов, состоящих из триоксида молибдена и железной окалины, состав шихты и целевого продукта определяется соотношением основных компонентов, которое позволяет получить конечный продукт с массовой долей молибдена от 5 до 70 %. Исходные компоненты шихты измельчают, брикетируют и восстанавливают газовой смесью. Полученную губку подвергают дроблению и повторному брикетированию для увеличения плотности металлизированных материалов¹ до 4,5...6,1 г/см³. К числу недостатков такого состава шихты (8...85 % MoO₃, остальное – железо) следует отнести низкую скорость металлизации триоксида молибдена газовой смесью по сравнению с комбинированным восстановлением твердым углеродом и конвертированным природным газом.

В отечественной практике получила развитие и длительное время эксплуатировалась технология производства металлизированного молибденового концентрата в шахтных электроспечах из брикетированной шихты [129], параметры которой совершенствовались и оптимизировались [127, 156, 217]. Целью работы была разработка технологических параметров восстановления молибдена из концентрата и состава шихты, а настоящих исследований – математическое моделирование параметров, обеспечивающих повышение технико-экономических показателей производства губчатого ферромolibдена.

Поставленная цель достигается тем, что шихта для получения губчатого ферромolibдена, содержащая молибденовый концентрат, связующее, углеродистый восстановитель и металлический порошок, дополнительно содержит увлажнитель, а в качестве молибденового концентрата – гидрометаллургический и/или уротропиновый концентрат, поставляемый по ГОСТ 212-69. Концентрат содержит, % мас.: 52...58 Mo; 0,01...0,02 P; 0,01...0,02 Cu; 0,01...0,02 Sb; 0,03...0,07 As; 0,03...0,07 Zn; 0,8...1,0 SiO₂; 0,01...0,03 Bi; 2,0...5,0 H₂O.

Увлажнитель вводят в шихту вместе с гидрометаллургическим концентратом, влажность которого составляет 0,5...1,5 % по уровню поставки. Остальная часть увлажнителя задается в виде паров воды при 393...413 К под давлением 200...400 кПа во время перемешивания шихты в смесителе с паровым обогревом. В качестве увлажнителя может быть применена вода, нагретая до 60...90°C. Ввод увлажнителя в состав шихты позволяет практически исключить механические потери компонентов и, что главное, сделать его непосредственно реагентом комбинированного восстановления оксидов молибдена в печных агрегатах. При 1073...1473 К увлажнитель (водяной пар) взаимодействует с углеродом по следующим реакциям:



Выделившийся в результате реакций (9.7) и (9.8) свободный водород взаимодействует с оксидами молибдена:



Таким образом, взаимодействие увлажнителя проявляется через парокислительный механизм и имеет каталитическую природу, ускоряя процесс восстановления оксидов молибдена, и обеспечивает повышение производительности печных агрегатов. Увлажнитель, кроме того, способствует формированию более высокой пористости шихты и металлизированного продукта, что также улучшает газообмен в реакционной зоне, повышает скорость процесса металлизации шихты и обеспечивает более высокую степень ее восстановления.

Реакция восстановления сульфида молибдена водородом в интервале температур 1073...1373 К идет практически до полного удаления серы при достаточном времени выдержки. Эта реакция идет параллельно с удалением кислорода за счет твердого (древесного угля, каменноугольного пека) или газообразного (кошвертированного природного газа) восстановителя. Таким образом, в результате окисления сульфида молибдена или восстановления его водородом образуются H_2S и SO_2 , которые интенсивно удаляются с потоком отработавшего восстановительного газа. При этом газообмен через газонепроницаемые вставки перфорированных стаканов между продуктами ре-

акций и восстановительным газом, основным компонентом которого является водород, смещает равновесие вправо.

Дефосфорация металлизированного продукта происходит по аналогичной схеме. При нагреве шихты выше 773 К фосфор взаимодействует с водородом, образуя летучие фосфины типа PH_3 , а соединение P_2O_5 возгоняется при 620 К. При незначительных концентрациях фосфора в шихте равновесие этих реакций смещается в область более высоких температур (>1073 К).

В промышленности был проведен эксперимент с изменением состава шихты и технологических параметров в широких пределах для установления наиболее значимых зависимостей. Выполнен их анализ и отобраны, а потом оптимизированы и выделены в систему параметры, которые определяют технико-экономические показатели технологического процесса и состава целевого продукта. Выделена система количественных признаков (y_i, x_j) при $i=1, \dots, 5, j=1, \dots, 4$, где y_1, y_2, y_3, y_4, y_5 – массовая доля в шихте, %, молибденового концентрата, каменноугольного пека, углеродсодержащего восстановителя, металлического порошка, увлажнителя соответственно; x_1 – выход сырых брикетов, %; x_2 – степень восстановления, %; x_3 – производительность процесса, кг/ч; x_4 – плотность металлизированных брикетов, г/см³.

Каждая зависимость указанного вида представляет собой ряд дискретных значений (пар чисел). Для удобного представления таких зависимостей решали задачу аппроксимации точечных значений на K -том интервале области определения зависимостей $y=f(x)$ кривыми 1-го и 2-го порядка:

$$y_i = f_i^{(k)}(x_j) = a_i^{(k)}(x_j)^2 + b_i^{(k)}x_j + c_i^{(k)}, \quad (9.11)$$

$$k=1, \dots, S_i; m_{i1}^{(k)} < x_j < m_{i2}^{(k)},$$

где $a_i^{(k)}, b_i^{(k)}, c_i^{(k)}$ – коэффициенты зависимости,

S_i – количество интервалов разбиения для зависимости.

При $a_i^{(k)}=0$ зависимость (9.11) становится линейной.

Определение границ интервалов, коэффициентов $a_i^{(k)}, b_i^{(k)}, c_i^{(k)}$, определяющих вид функциональной зависимости на K -том интервале для $y_i(x_j)$ осуществлялись методом наименьших квадратов.

В исследуемом случае было достаточно использовать в качестве функциональных зависимостей на интервалах линейные зависимости вида:

$$y_i = f_{ij}^{(k)}(x_j) = b_{ij}^{(k)} x_j + c_{ij}^{(k)} \quad (9.12)$$

В результате зависимость $y_i(x_j)$ принимает вид:

$$y_i = \begin{cases} f_{ij}^{(1)}(x_j), m_{j1}^{(1)} \leq x_j < m_{j2}^{(1)} \\ f_{ij}^{(2)}(x_j), m_{j1}^{(2)} \leq x_j < m_{j2}^{(2)} \\ \dots \\ f_{ij}^{(K)}(x_j), m_{j1}^{(K)} \leq x_j < m_{j2}^{(K)} \end{cases} \quad (9.13)$$

где $m_{j1}^{(k)}$, $m_{j2}^{(k)}$ – границы соответственно слева и справа для K -того интервала.

При этом на границах зависимость не терпит разрывов:

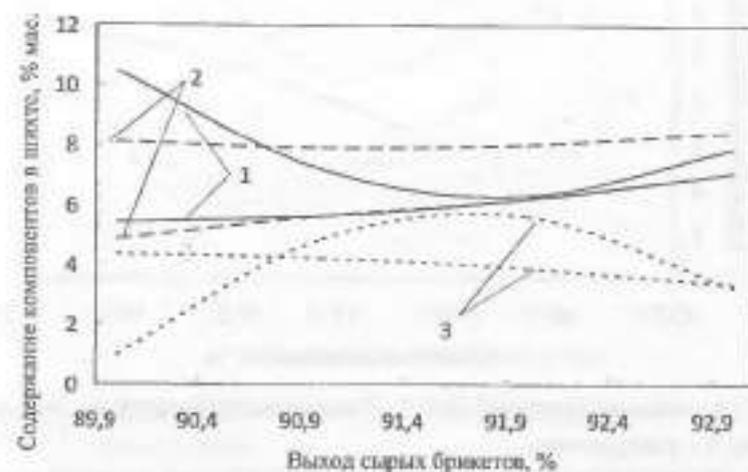
$$f_{ij}^{(k-1)} \Big|_{x_j = m_{j2}^{(k-1)}} = f_{ij}^{(k)} \Big|_{x_j = m_{j1}^{(k)}} \quad (9.14)$$

для $K=2, S_{\bar{y}}$.

Вычисления произведены с точностью до 0,01 и вполне удовлетворяют требованиям точности для технологических параметров в производственных условиях.

На основании результатов анализа предшествующих работ по совершенствованию технологических параметров производства губчатого ферромolibдена разработаны определенные условия изменения ингредиентов в составе шихты и выделены те, которые оказывают наиболее существенное влияние на показатель относительно целевой задачи настоящих исследований. Исходя из этого, в первой серии активного эксперимента массовые доли молибденового концентрата и металлического порошка во всех случаях были одинаковыми – 46,0 и 33,5 % соответственно. Для удобства графического и математического представления оптимальных зависимостей на модели они не показаны. Результаты моделирования основных параметров получения металлизированного молибденового концентрата приведены на рис.9.4...9.7 и в табл.9.1...9.4. На рисунках содержание каменноугольного пекка, углеродсодержащего восстановителя и увлажнителя представлено парами кривых, т.е. верхними и нижними границами пределов, а области между ними отражают оптимальные значе-

ния параметров. По технической сущности и достигаемому положительному результату они наиболее предпочтительны [131].

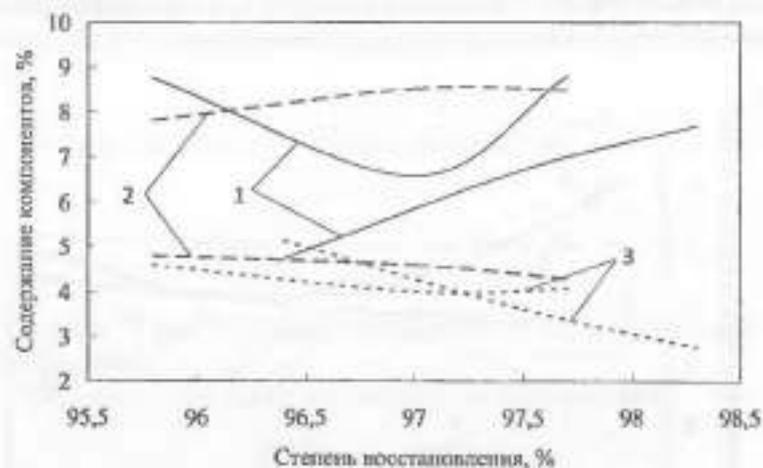


1 – каменноугольный пек; 2 – углеродсодержащий восстановитель; 3 – увлажнитель.

Рисунок 9.4 - Влияние содержания компонентов в шихте на выход сырых брикетов [131]

Таблица 9.1 - Коэффициенты функциональных зависимостей между параметрами технологического процесса соответственно рис. 9.4

x_i	x_j	Интервал		$a_{ij}^{(k)}$	$b_{ij}^{(k)}$	$c_{ij}^{(k)}$
		$m_{j1}^{(k)}$	$m_{j2}^{(k)}$			
y_1		90	93	1,2157	-223,33	10263
		90	93	0,1667	-29,944	1350,1
y_2	x_1	90	93	0,1556	-28,354	1299,6
		90	93	0,0056	-1,1796	65,663
y_3		90	93	-1,5652	287,19	-13168
		90	93	-0,1	17,967	-802,67

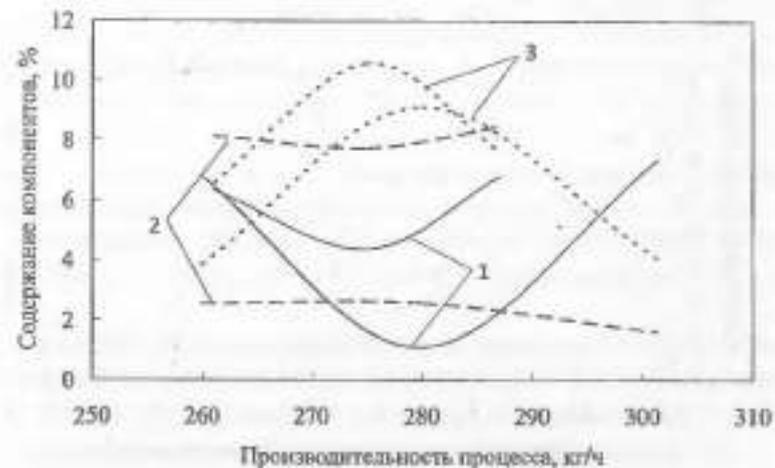


1 – каменноугольный пек; 2 – углеродосодержащий восстановитель; 3 – увлажнитель.

Рисунок 9.5 - Влияние содержания компонентов в шихте на степень восстановления [131]

Таблица 9.2 - Коэффициенты функциональных зависимостей между параметрами технологического процесса соответственно рис. 9.5

y_i	x_j	Интервал		$a_{ij}^{(1)}$	$b_{ij}^{(1)}$	$c_{ij}^{(1)}$
		$m_{y_1}^{(1)}$	$m_{y_2}^{(1)}$			
y_2	x_1	95,8	97,7	2,6063	-504,3	24401
		96,4	98,3	-0,3148	62,847	-3128,3
y_3		95,8	97,7	-0,3313	64,462	-3127,1
		96,4	98,3	-0,0993	19,072	-910,96
y_4		95,8	97,7	0,2977	-57,881	2817,4
		96,4	98,3	0,1722	-34,772	1756,9

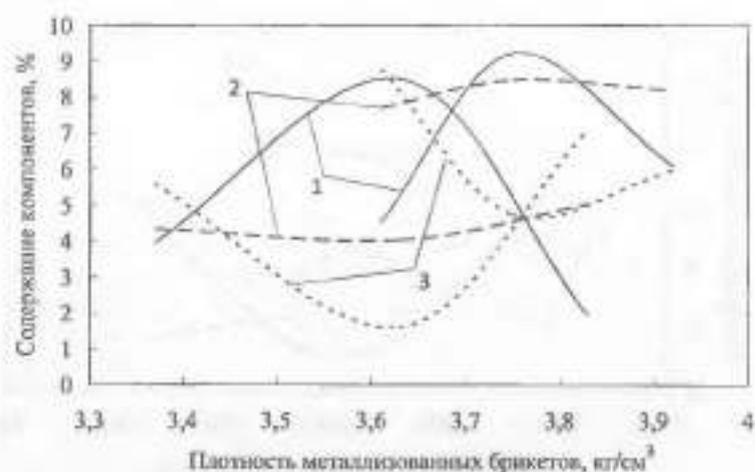


1 – каменноугольный пек; 2 – углеродосодержащий восстановитель; 3 – увлажнитель.

Рисунок 9.6 - Влияние содержания компонентов в шихте на производительность процесса восстановления молибдена из концентрата в шахтной печи [131]

Таблица 9.3 - Коэффициенты функциональных зависимостей между параметрами технологического процесса соответственно рис. 9.6

y_i	x_j	Интервал		$a_{ij}^{(1)}$	$b_{ij}^{(1)}$	$c_{ij}^{(1)}$
		$m_{y_1}^{(1)}$	$m_{y_2}^{(1)}$			
y_2	x_1	261	287	0,0132	-7,2162	990,57
		259,9	301,4	0,0139	-7,7888	1092,2
y_3		261	287	0,0034	-1,8513	259,72
		259,9	301,4	-0,0011	0,5951	-77,818
y_4		261	287	-0,0203	11,166	-1524,9
		259,9	301,4	-0,012	6,7411	-937,6



1 – каменноугольный пек; 2 – углеродосодержащий восстановитель; 3 – увлажнитель.

Рисунок 9.7 - Влияние содержания компонентов в шихте на угар молибдена при вылавке стали в печи ДСП-18 [131]

Таблица 9.4 - Коэффициенты функциональных зависимостей между параметрами технологического процесса соответственно рис. 9.7

y_i	x_i	Интервал		$a_i^{(1)}$	$b_i^{(1)}$	$c_i^{(1)}$
		$m_{x_i}^{(1)}$	$m_{x_i}^{(2)}$			
y_2	x_6	3,61	3,92	-167,84	1268,9	-2388,9
		3,37	3,83	-109,34	782,91	-1392,7
y_1		3,61	3,92	-23,044	175,12	-324,17
		3,37	3,83	13,371	-94,798	171,96
y_3		3,61	3,92	116,2	-884,033	1685,8
		3,37	3,83	92,708	-664,27	1191,3

Установлено рафинирующее воздействие конвертированного природного газа в процессе комбинированного восстановления обожженного молибденового концентрата на содержание сопутствующих примесей серы и фосфора. С целью улучшения качества выпускаемого губчатого ферромolibдена отработаны и внедрены технологические параметры процесса восстановления исходного молибденового сырья, которые обеспечили снижение серы и фосфора в 4...6 раз каждого. Скорость десульфурации восстанавливаемых брикетов зависит от скоростей их нагрева и скорости движения газа в печи.

Разработана математическая модель параметров технологии металлизации оксидов молибдена из концентрата, которая позволила выделить их оптимальные значения и улучшить экономические показатели производства и качества губчатого ферромolibдена [131].

Изучалась зависимость производительности процесса y от следующих параметров [127]:

- z_1 – молибденовый концентрат, % мас. $z_1 \in [46-68]$;
- z_2 – каменноугольный пек, % мас. $z_2 \in [2-1]$;
- z_3 – углеродосодержащие восстановители, % мас. $z_3 \in [4-8]$;
- z_4 – металлизированный порошок, % мас. $z_4 \in [17-39]$;
- z_5 – увлажнитель, % мас. $z_5 \in [1-7]$.

Для составления математической модели $y(z_1, z_2, z_3, z_4, z_5)$ были проведены эксперименты по плану второго порядка Бенсона [241, 242] для пяти факторов. Расчёт коэффициентов модели выполнен используя множественный регрессионный анализ. После проведения регрессионного анализа [241] указанное модельное соотношение получено в форме:

$$y = 279 + 0,8125z_1 + 13,5z_2 + 3,062z_3 + 6,87z_4 + 6,25z_5 + 3z_1z_2 - z_1z_3 + 5,75z_1z_4 - 2,5z_1z_5 - 2z_2z_3 + 0,75z_2z_4 + 3,5z_2z_5 + 2z_4z_5 + 9,8z_1^2 - 7,62z_2^2 - 7,04z_3^2 - 6,29z_4^2 - 6,45z_5^2, \quad (9.15)$$

и представлено на рис. 9.8.

Разработана и оптимизирована математическая модель ведущих многофункциональных технико-экономических показателей производства металлизированного молибденового концентрата и вылавки стали 08X17H15M3T (ЭП-580) с его применением. Определены гра-

личные пределы наиболее предпочтительных значений. Подтверждены и обоснованы технические и экономические преимущества производства и использования в сталепроизводстве нового легирующего материала на основе молибдена методами порошковой металлургии [127].

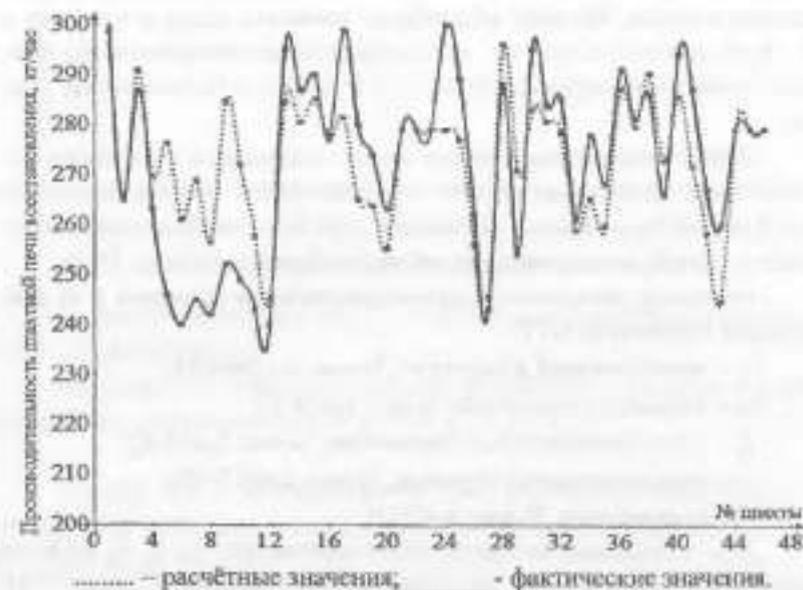


Рисунок 9.8 – Сравнение фактических и рассчитанных значений технико-экономических показателей получения металлургического молибденового концентрата

9.3 Техничко-экономические показатели применения лигатуры при вылавке конвертерной стали марок 38ХНМ и 09ХМ

Следующим этапом ресурсо- и энергосбережения в металлургии лигатур молибдена, хрома и других элементов и использование их в сталеплавильном производстве специальных сталей является внедрение некоторых технологических параметров подготовки отходов и введение их в конвертерную сталь.

При аломотермическом производстве лигатур на основе хрома, молибдена, вольфрама, кобальта, ванадия и других тугоплавких металлов образуются промышленно значимые некондиционные по химическому и гранулометрическому составу объемы, которые методом рециркуляции ведущих тугоплавких и редких элементов используются в собственном производстве лигатур. В качестве исходных шихтовых компонентов аломотермии этих соединений используются по действующему технологическому регламенту высшие оксидные соединения MoO_3 , WO_3 , V_2O_5 , Cr_2O_3 , CoO , которые поставляются в виде гидроксидов или химических соединений технической чистоты. В качестве восстановителя используют порошки алюминия, кремния, циркония, силикокальция и другие.

К числу недостатков такого производства следует отнести высокую стоимость исходных ингредиентов шихты, технологический процесс практически неуправляемый, низкая производительность печного оборудования. Производство лигатур характеризуется низким выходом годного из-за непроработки шихты, неполного разделения металлической и шлаковых составляющих, значительными потерями ведущих элементов в газовую фазу в виде сублимации их высших оксидных соединений.

В настоящей работе при проведении промышленных испытаний использовались отходы производства алюминий-хром-молибденосодержащих (АХМ), алюминий-цирконий-молибденовых (АЦМ), алюминий-молибден-титановых (АМТ-1) лигатур, которые не соответствовали требованиям ТУ 48-4-365-75, ТУ 48-4-306-74 и ТУ 48-4-353-75 по химическому составу и содержанию фракций. Повторное их использование в качестве возвратных отходов в собственном производстве лигатур повышает и без того высокую материало- и энергоёмкость технологического процесса. Дополнительно, при переработке этих отходов, при подготовке их в качестве легирующих материалов молибдена и хрома в конвертерное производство стали марок 38ХНМ и 09ХМ использовали оксидные и частично окисленные мелкодисперсные отходы производства безвольфрамовых быстрорежущих сталей типа P0M5. Для регулирования концентрации вдуемого элемента в новом легирующем материале использовали обожженный и гидрометаллургической молибденовые концентраты, в качестве

стве раскислителей дополнительно вводили порошки кремния, алюминия и ферросплавы кремния, а в отсутствие жестких ограничений по углероду в стали (38ХНМ) для снижения окислительного потенциала расплава стали циклонную пыль углеграфитного производства для карбидизации тугоплавких элементов.

С целью снижения утара молибдена и других, присутствующих в расплаве стали, легирующих элементов предложены составы лигатур на основе вторичного сырья с содержанием молибдена от 5,0 до 49,5 % мас. при относительно стандартных составах лигатур пониженной концентрацией раскислителей.

Молибденхромсодержащие лигатуры разработанных составов испытаны в конвертерном производстве сталей 38ХНМ и 09ХМ в цехе №1 комбината «Криворожсталь». Наилучшие результаты достигнуты при использовании лигатуры с содержанием молибдена 48,5-49,5, хрома 2,4-2,6 % мас. и относительно пониженной концентрацией раскислителей. Выплавка стали осуществлялась по действующей на комбинате технологической инструкции без каких-либо значимых отклонений. Испытаны варианты легирования стали в конвертере, в ковше и частично «конвертер-ковш». Выплавка осуществлялась без каких-либо технологических затруднений.

С использованием лигатуры выплавлено более 4000 т. металла, из которого изготовлена товарная продукция и направлена потребителю в соответствии с требованиями ГОСТов и «Заказчика». За счет высокого восстановительного потенциала лигатуры достигнута степень усвоения молибдена расплавом стали на этих марках составила около 1. По результатам промышленного внедрения лигатуры, полученной из вторичного сырья, составлено и утверждено на комбинате «Криворожсталь» дополнение к технологической инструкции.

Общий объем выплавленной стали с использованием брикетов на основе некондиционной молибденсодержащей лигатуры, принятой в действительных расчетах, составил 4000 т, из них марки 38ХНМ - 1600 т, марки 09ХМ - 2400 т.

Основные положения и направленность расчета, принятые из методики определения экономической эффективности относительно использования молибденсодержащих материалов для легирования стали [243].

Наиболее лучшие результаты выплавки стали с использованием брикетированной лигатуры достигнуты при содержании молибдена 48,5...49,5 % мас. - по хрому 2,4...2,6 % мас. В расчете принимаем среднее значение: молибдена 49 и хрома 2,5 % мас. соответственно. Тогда снижение затрат хрома из стандартного феррохрома составляет:

$$12160 \cdot \frac{2,5}{100} = 304,5 \text{ кг}, \quad (9.16)$$

где 12160 кг – общие затраты хрома из ферросплавов хрома при выплавке стали по действующей технологии.

1) Экономия средств за счет снижения затрат легирующих элементов на 1 т стали марки 38ХНМ:

$$\begin{aligned} \mathcal{E}_{38\text{ХНМ}} &= (n_1 - n_2) \cdot \eta_1 \cdot \Pi_1 + (m_1 - m_2) \cdot \eta_2 \cdot \Pi_2 = \\ &= (64,0 - 56,4) \cdot 0,98 \cdot 36,34^2 + (37,1 - 22,0) \cdot 0,99 \cdot 402,69^2 = 1905,18 \text{ руб/т}, \end{aligned} \quad (9.17)$$

где n_1 и n_2 – затраты хрома при выплавке стали с использованием стандартного ферросплава и брикетированной лигатуры соответственно, кг/т стали; η_1 – усвоение хрома расплавом по возможном варианте технологии с использованием лигатуры, части ед.; Π_1 – цена хрома из ферросплавов и лигатуры, руб/кг. m_1 , m_2 и Π_2 – аналогично соответствующие показатели по молибдену.

2) Экономия средств за счет снижения затрат легирующих элементов на 1 т стали марки 09ХМ:

$$\begin{aligned} \mathcal{E}_{09\text{ХМ}} &= (n_3 - n_4) \cdot \eta_1 \cdot \Pi_1 + (m_3 - m_4) \cdot \eta_2 \cdot \Pi_2 = (94,6 - 89,4) \cdot 0,97 \cdot 36,34 + \\ &+ (27,6 - 23,7) \cdot 0,99 \cdot 402,69 = 1857 \text{ руб/т стали}, \end{aligned} \quad (9.18)$$

где n_3 , n_4 , η_1 , Π_1 , m_3 , m_4 , η_2 и Π_2 – соответствующие показатели аналогично $\mathcal{E}_{38\text{ХНМ}}$.

3) Затраты на операции по дополнительной подготовке брикетированной некондиционной молибденсодержащей лигатуры² на весь объем (9360 кг лигатуры) составили 56864,81 руб. Тогда на 1 кг брикетов - 56864,81 : 9360 = 6,075 руб/кг.

На 1 т 6075,3 руб/т. Из них:

$$\begin{aligned} &- \text{размол} \quad \text{углеродистого} \quad \text{восстановителя} \\ &0,11 \times 6075,3 = 668,28 \text{ руб.} \end{aligned}$$

² - расчет выполнен в ценах, влият из протокола заседания или на феррохром и легирующие материалы

² - в расчете приняты цены на углеродистый восстановитель и редкие элементы, выделен из шихтовых и легирующих материалов - базисе эффективности 100% мас.

- стоимость углеродистого восстановителя – $0,17 \times 6075,3 = 1032,8$ руб.

- классификация и усреднение некондиционной по химическому и granulометрическому соединениям – $0,24 \times 6075,3 = 1458,07$ руб.

- смешивание и усреднение соединения в подогретом смесителе – $0,16 \times 6075,3 = 972,05$ руб.

- стоимость связующего – $0,7 \times 6075,3 = 425,27$ руб.

- брикетирование исходных компонентов шихты и сушение брикетов – $0,25 \times 6075,3 = 1518,81$ руб.

4) Общая экономия на весь объем выплавленной стали с использованием брикетированной лигатуры составит:

$$\mathcal{E}_{\text{общ}} = \mathcal{E}_{38\text{XHM}} \cdot A_1 + \mathcal{E}_{09\text{XM}} \cdot A_2 - \mathcal{E} =$$

$$= 1920,18 \cdot 1600 + 1857,5 \cdot 2400 - 56864,81 = 71604439,19 \text{ руб.}, \quad (9.19)$$

где A_1 и A_2 - объемы выплавки стали с использованием брикетированной молибденосодержащей лигатуры марок 38XHM и 09XM соответственно.

С учетом частичного участия автора 60 %, экономия от использования лигатуры составит:

$$71604439,19 \cdot \frac{60}{100} = 4296264 \text{ руб.} \quad (9.20)$$

Округлено 4,2 млн. руб.

9.4 Техничко-экономические показатели выплавки быстрорежущих сталей с использованием металлизированного молибденового концентрата

Выплавку быстрорежущих сталей проводили по технологической инструкции № С-23-77 завода "Днепроспецсталь" с применением металлизированного молибденосодержащего концентрата вместо обожженного концентрата молибдена. Продувка металла кислородом не проводилась, шлак периода плавления раскисляли крупной силикокальция (из-за отсутствия порошка ферросилиция) и коксом. Средний расход металлизированного концентрата в первой серии плавки со-

ставил 24 кг/т, во второй – 31 кг/т. В первой случае использовано 34 тонны металлизированного концентрата, во второй – 64 тонны.

С целью выбора технологии легирования быстрорежущей стали молибденом металлизированного концентрата плавки проводили по трем вариантам:

1) присадка металлизированного концентрата в расплав (в жидкий металл) после расплавления 70...80 % шихты;

2) присадка металлизированного концентрата на "зеркало металла" после окисления шлака периода плавления перед наводкой белой смеси;

3) металлизированный концентрат присаживали в банках на подику

печи под шихту.

Период рафинирования проводился по действующей технологии без каких-либо изменений. Одновременно, для сравнения результатов выплавки с применением обожженного и металлизированного концентратов молибдена, проведено 29 плавки по действующей технологии.

Усвоение легирующих элементов по вариантам технологии показано в табл. 9.5.

Таблица 9.5 – Усвоение легирующих элементов при выплавке стали Р6М5 с применением металлизированного молибденосодержащего концентрата

Вариант технологии	Усвоение легирующих элементов, %			
	Cr	W	Mo	V
Присадка металлизированного концентрата в расплав	92,6	95,1	95,4	80,2
Присадка металлизированного концентрата на "зеркало" металла	96,0	95,9	94,5	86,0
Присадка металлизированного концентрата на подику печи под шихту	91,0	94,0	95,0	80,1

Наиболее высокое усвоение легирующих элементов имеет место в случае присадки металлизированного молибденсодержащего концентрата в расплав перед началом периода рафинирования. Из-за небольшого удельного веса губчатого ферромolibдена 3,2...3,8 г/см³, наличия кокса и остаточного содержания кислорода менее 1,0 % скорость растворения губчатого ферромolibдена по сравнению со стандартным ферромolibденом в несколько раз выше. Время растворения губчатого ферромolibдена в количестве 400...500 кг в электропечи емкостью 18 т составляет 7...10 минут. Процесс растворения металлизированного концентрата происходит на границе раздела шлак-металл в отличие от стандартного ферромolibдена, который из-за высокого удельного веса осаждается на подину сталеплавильной ванны.

Губчатый ферромolibден, находясь на границе раздела шлак-металл, изолирован от кислорода газовой фазы и практически полностью усваивается металлом.

В табл. 9.6. приведены результаты выхода годного при различных способах легирования стали губчатым ферромolibденом и обожженным концентратом молибдена.

Таблица 9.6 – Зависимость выхода годного стали Р6М5 от способа легирования молибденом

Способ присадки молибденсодержащих материалов	Выход годного, %		
	I передел	II передел	III передел
Присадка металлизированного молибденсодержащего концентрата в расплав	80,7	76,5	67,2
Присадка металлизированного концентрата на "зеркало металла"	80,1	72,5	64,1
Присадка металлизированного концентрата на подину печи под шихту	80,3	74,6	69,0
Присадка обожженного концентрата под шихту по существующей технологии	71,0	65,3	59,7

Выход годного при легировании расплава молибденом металлизированного концентрата перед началом рафинирования составил 64,1 %, что несколько ниже 67...69 %, чем при других способах легирования металлизированным концентратом, но выше, чем при легировании обожженным молибденовым концентратом (59,7 %) по существующей технологии. Это связано с повышенным (около 1,0 %) содержанием кислорода в металлизированном концентрате. С точки зрения выхода годного предпочтительно производить присадку металлизированного концентрата на подину печи. Примеси цветных металлов за период плавления частично удаляются, а кислород и неметаллические примеси металлизированного концентрата переходят в шлак. Выход годного в этом случае составляет 69 %, что значительно выше выплавки с использованием обожженного молибденового концентрата.

В табл. 9.7. приведено содержание газов в продукте при различной технологии легирования стали молибденом.

Таблица 9.7 – Содержание газов в стали Р6М5 при различных вариантах технологии легирования молибденом

Способ легирования стали молибденом	Содержание газов, %		
	O ₂	H ₂	N ₂
Присадка металлизированного молибденсодержащего концентрата в расплав	0,0055	0,00037	0,0966
Присадка металлизированного концентрата на "зеркало металла"	0,0058	0,00043	0,0450
Присадка металлизированного концентрата на подину печи под шихту	0,0051	0,00032	0,0400
Выплавка с использованием обожженного металлизированного концентрата	0,0059	0,00035	0,0306

Концентрация кислорода и водорода по оптимальному варианту технологии легирования на 10...15 % ниже, а содержание азота на 47 % выше. Азот, образуя карбонитриды, замещает часть углерода, уменьшает карбидную неоднородность и повышает пластичность металла в процессе горячей деформации.

Контроль содержания неметаллических включений показывает, что балл оксидных включений по вариантам технологии отличается незначительно. В случае выплавки быстрорежущей стали Р6М5 с обожженным концентратом молибдена, а также по способу легирования I и II встречается включения, балл которых превышает 5 (табл. 9.8.) Крупные неметаллические включения нарушают сплошность металла и снижают его пластичность.

В табл. 9.8, приведены контрольные данные неметаллических включений при различных способах легирования стали Р6М5 молибденом.

Таблица 9.8 - Содержание неметаллических включений

Технология легирования	Неметаллические включения, балл		
	"О"	"Гл"	"Сх"
Присадка металлизированного молибден-содержащего концентрата в расплав	1,0+4,0	0	0+4,0
	2,0	0	1,35
Присадка металлизированного концентрата на "зеркало металла"	1,0+1,5	0,5	0
	1,2	2,0	0
Присадка металлизированного концентрата на подику печи под шихту	1,0+2,5	0	0
	1,8	0	0
Выплавка с использованием обожженного металлизированного концентрата	0,5+2,5	0,5	0+4,0
	1,2	1,7	1,2

Макроструктура металла, выплавленного с применением металлизированного концентрата, не уступает действующей технологии. Средний балл центральной пористости составляет 1,0 (табл. 9.9). Присадка металлизированного концентрата молибдена на "зеркало металла" в период рафинирования ухудшает структуру стали.

В табл. 9.9, приведены данные макроструктуры стали Р6М5, выплавленной с применением металлизированного и обожженного молибденовых концентратов.

Качество металлизированного концентрата по содержанию примесей цветных металлов значительно лучше обожженного молибденового концентрата. Об этом свидетельствуют данные табл. 9.10.

Таблица 9.9 - Макроструктура стали Р6М5, легированной различными молибденсодержащими материалами

Технология легирования стали молибденом	Макроструктура, балл
	Центральная пористость
Присадка металлизированного молибден-содержащего концентрата в расплав	1,0
	1,0
Присадка металлизированного концентрата на "зеркало металла"	0,5+2,0
	1,0
Присадка металлизированного концентрата на подику печи под шихту	1,0+1,5
	1,0
Выплавка с использованием обожженного металлизированного концентрата	0,5+1,5
	1,0

Таблица 9.10 - Химический состав обожженного (КМо) и металлизированного (КММ) молибденовых концентратов соответствующих марок

Содержание элементов (среднее), %	Наименование легирующего материала	
	Обожженный молибденовый концентрат марки КМо2	Металлизированный молибденовый концентрат марки КММ2
Mo	53,5	56,8
C	0,08	0,87
O ₂	27,2	0,94
Cu	0,76	0,48
As	0,03	0,02
Sn	0,018	0,005
Уп	0,33	0,004
Pb	0,20	0,005
Sb	0,015	0,010
Bi	0,004	0,001
Cd	0,004	0,002
ост.	CaO; SiO ₂ ; Al ₂ O ₃ ; MgO	

Концентрации цинка и свинца уменьшаются соответственно с 0,33 и 0,20 до 0,004 и 0,005. На 30...40 % снижается содержание мы-

шьяка и олова. Так как восстановление обожженного молибденового концентрата в промышленных условиях осуществляется при температуре 1453 К, а в период плавления шихты температура значительно выше и достигает в районе горения дуги 2273 К, то имеет место дополнительное удаление примесей цветных металлов из брикетов губчатого ферромolibдена испарением. Пористое строение брикетов обеспечивает высокую поверхность испарения в отличие от компактного ферромolibдена, полученного методом плавки.

Технико-экономические показатели выплавки стали Р6М5 с применением губчатого ферромolibдена (в первой серии плавки) приведены в табл. 9.11.

Таблица 9.11 – Технико-экономические показатели выплавки быстрорежущей стали Р6М5 с применением металлизированного молибденового концентрата

Показатели	Усвоение легирующих элементов, %			
	Cr	W	Mo	V
Фактическое усвоение легирующих элементов с применением КМо и ФМо	78,4	87,4	86,8	73,5
Усвоение легирующих элементов при выплавке с КМо	77,8	86,0	83,6	66,7
Фактическое усвоение легирующих элементов при выплавке с применением КММ	87,8	92,7	88,9	77,6
Выход годного по слаче, %	а) с КМо – 59,7; б) с КММ – 62,6			
Экономический эффект на каждой тонне использованного КММ	более 3600 дол. США			

Представленные данные свидетельствуют о том, что разработанная технология является перспективной. Усвоение легирующих элементов повысится на 4...10 %, а экономический эффект от использования 1 тонны металлизированного молибденового концентрата составляет более 3600 дол. США.

Для широкого внедрения технологии выплавки быстрорежущих сталей с применением нового губчатого легирующего материала на основе молибдена изготовлено и поставлено заводу "Днепроспецсталь" 1062 тонны металлизированного молибденового концентрата.

Подтверждены высокие технико-экономические показатели применения губчатого ферромolibдена в сталеплавиловом производстве. Контроль выплавки стали свидетельствует об относительно высоком сквозном использовании легирующих элементов и приведен в табл. 9.12 по 15 плавкам. В этой серии плавки средний расход металлизированного молибденового концентрата составил 31 кг/т.

Таблица 9.12 – Усвоение легирующих элементов при выплавке стали Р6М5 с расходом металлизированного концентрата 31 кг/т

Период плавки	Содержание элементов, %				
	Cr	W	Mo	V	$\Sigma(W+Mo)$
После расплавления шихты	88,8	93,5	93,8	73,8	
В конце плавки (перед выпуском металла из печи)	91,4	94,8	95,0	82,3	94,9

Как видно из табл. 9.11 и 9.12, коэффициент усвоения основных легирующих элементов повысился с увеличением расхода концентрата на 1 тонну выплавленной стали: хрома с 87,8 до 91,4 %, вольфрама с 92,7 до 94,6 %, молибдена с 88,9 до 95,0 %, ванадия с 77,6 до 82,3 % за счет снижения содержания кислорода в концентрате и увеличения скорости растворения молибдена в расплаве по сравнению с ферромolibденом.

Потери легирующих элементов при выплавке стали Р6М5 по 15 плавкам показаны в табл. 9.13.

Выход годного по 15 контрольным плавкам стали Р6М5, проведенных с применением губчатого ферромolibдена, имеет следующие значения, %:

I передел – 61,67;

II передел – 73,18;

Товарный металл – 68,12.

Таблица 9.13 – Потери легирующих элементов при выплавке быстрорежущей стали, легированной молибденом металлizedанного концентрата

Состав металлической части	Содержание легирующих элементов, % (абс.)				Потери легирующих элементов, % (абс.)			
	Cr	W	Mo	V	Cr	W	Mo	V
В шихте	3,58	6,0	5,15	1,98	-	-	-	-
В период рафинирования	3,28	5,9	4,98	1,15	0,31	0,10	0,17	0,33

При выплавке других марок стали таких, как АР6М5, А11Р3М3Ф2, Р6М5К5, ЮАР6М5 с применением металлizedанного молибденосодержащего концентрата технико-экономические показатели на уровне рассмотренной в главе стали Р6М5.

Осуществлен выпуск промышленных партий губчатого ферромолибдена общим весом 1450 т, с применением которого на заводе "Днепросталль" выплавлено более 50 тыс. т быстрорежущих сталей. Экономический эффект от производства губчатого ферромолибдена более 3600 дол. США на каждой использованной тонне.

9.5 Особенности легирования мартеновской стали 38ХНМ молибденом металлizedанного концентрата

Для выплавки стали 38ХНМ в мартеновском цехе Донецкого металлургического завода была поставлена опытная партия КММ массой 79,70 т по техническим условиям ТУ 48-01.05-47/0-80. Содержание молибдена в опытной партии колебалось в пределах 54...62 % мас. (среднее 59,5); меди 0,25...0,33 % мас.; серы 0,110...0,137 % мас.; (среднее 0,123); вольфрама 0,47...0,79 % мас.; оксида кремния 2,7...3,7 % мас.; углерода 2,20...4,22 % мас. (среднее 3,45). Плотность концентрата определялась Донецким металлургическим заводом расчетным путем 1,73...2,5 г/см³ (среднее 2,2). Химический состав использованных материалов концентрата (КМо), стан-

дартного ферромолибдена (ФМо60), поставляемых из ЧЭМКа и КММ приведены ниже в табл. 9.14.

Таблица 9.14 – Химический состав исходных молибденосодержащих материалов, % мас.

Наименование компонентов	ТУ 14-5-88-77		КМо-2 фактич. в партии	ФМо-60 по ГОСТ 6759-79	КММ-1 по ТУ48-5-224-81	КММ фактич. в партии
	КМо-1	КМо-2				
не менее						
Молибден	55	53	55,8	60	58	59,5
не более						
Медь	0,6	1,0	0,71	0,5	0,6	0,31
Кислород	-	-	27,2	-	1,00	0,57
Свинец	-	-	0,22	-	-	0,04
Мышьяк	0,05	0,06	0,04	0,02	-	0,02
Олово	0,03	0,05	0,04	0,01	-	0,03
Сурьма	-	-	0,02	0,01	-	0,01
Фосфор	0,03	0,05	-	0,05	0,03	-
Углерод	0,2	0,5	-	0,05	0,80	3,45
Сера	0,15	0,18	-	0,10	0,10	0,123
Цинк	-	-	0,34	-	-	0,045
Кремний	-	-	-	0,8	-	3,23
Вольфрам	-	-	-	0,3	-	0,58

Примечание: Содержание кислорода, свинца, цинка и ферромолибдене по ГОСТ 47-59-79 не регламентируется. Содержание фосфора в КММ составляет 0,003...0,008 % мас.

В опытной партии КММ в сравнении ФМо 60 отмечалось повышенное содержание серы, оксида кремния, углерода, пониженное содержание меди и колебание содержания основного элемента до 8 % абс. Опытные планки стали 38ХНМ выплавляли в 150-тонных мартеновских печах, работающих в скрап-рудном процессе, в соответствии с требованиями технологической инструкции ТИ-1-М-76

Донецкого металлургического завода. КММ присаживали в печь и ковш по следующим вариантам технологии:

- 1) В период завалки и частично в период доводки.
- 2) В период доводки.
- 3) В период доводки и частично в ковше.
- 4) В ковше.

По действующей технологии при выплавке стали 38ХНМ использовали стандартный ферромolibден ФМо60 и молибденовый концентрат (КМо 1, КМо 2) с присадкой их в печь в период доводки. Технологические показатели выплавки с использованием металлургического концентрата (КММ) приведены в табл. 9.15, а показатели сравнительных плавов, выплавленных по действующей технологии с применением ферромolibдена.

Присадка молибденосодержащих материалов в завалку, как показала практика выплавки молибденосодержащих сталей в различных металлургических агрегатах, нецелесообразна, так как приводит к значительным потерям молибдена.

Это связано с тем, что молибден легко окисляется кислородом газовой фазы или твердыми окислителями, а образующиеся оксиды молибдена интенсивно испаряются при температурах более 1073 К [190]. Присадка молибденосодержащих материалов в жидкой металлы (из практики выплавки высоколегированных молибденом сталей в дуговых электропечах) способствует уменьшению потерь молибдена на 7...10 % мас.

Так как действующая технология легирования стали предусматривает присадку ферромolibдена в период доводки, то сравниваться могут только плавки с применением КММ, выплавленные по аналогичной технологии (вариант 3). Усвоение молибдена в этом случае составляет в среднем 90,75 %, что несколько лучше показаний действующей технологии (87,8 %).

Колебания усвоения молибдена на опытных плавках (82,8...94,6 %) и действующей технологии (75,8...96,7 %) может объясняться возможными отклонениями фактического содержания молибдена в ферросплавах, определенного анализом и принятого в расчете, а также погрешностями во взвешивании шихты и ферросплавов. Следует отметить, такое более высокое содержание молибдена в го-

товой стали на опытных плавках (0,33 %), по сравнению с плавками по действующей технологии (0,31 %), причем 20 % плавов в технологии имеют содержание молибдена на нижнем пределе допуска.

Таблица 9.15 – Технологические показатели плавов стали 38ХНМ, проведенных с использованием КММ.

№ п/п	№№ плавов	Вариант технологии	Количество введенного КММ, кг				Масса плавки, т	Мо в гот. стали, %	Усвоение Мо, %
			в завалку	в доводку	в ковше	всего			
1	5263	1	900	-	100	1000	176,4	0,32	85,3
2	2266	1	760	150	-	910	149,0	0,33	83,3
среднее значение по варианту 1						955	162,7	0,325	84,3
3	2267	2	500	500	150	1150	167,6	0,31	70,0
4	3268	2	400	350	-	750	159,5	0,38	96,6
среднее значение по варианту 2						900	163,5	0,345	83,3
5	2272	3	-	600	150	750	148,4	0,31	93,3
6	1266	3	-	1000	-	1000	161,0	0,38	94,6
7	2375	3	-	540	300	840	162,9	0,31	93,3
8	2374	3	-	800	150	950	168,2	0,30	81,8
среднее значение по варианту 3						885	160,1	0,325	90,75
9	2382	4	-	-	520	520	163,8	0,31	90,3

Примечание: Температура металла перед раскислением колебалась в пределах 1893...1913 К. В шихту плавки № 3268 введено 50 тонн отходов стали 38ХНМ. Содержание молибдена в стали после расплавления шихты принято равным 0,03 %. Плавки №1354 как вариант технологии с применением КММ не учтены, т.к. количество используемого КММ не превышало 100 кг.

Таким образом, проведенные промышленные испытания показали возможность применения КММ наряду с ферромolibденом. Кроме этого, установлена возможность легирования стали молибденом в ковше во время выпуска плавки, что является значительным технологическим преимуществом. Окончательные выводы по этому

варианту легирования могут быть получены после проведения более широких исследований с вводом в ковш до 100 % нового материала⁴.

Плотность КММ составила в среднем 2,2 г/см³, что ниже плотности расплавленного металла и находится на уровне плотности жидкого шлака, поэтому его растворение в сталеплавильной ванне проходит на границе раздела металл-шлак, что исключает контакт с кислородом газовой фазы. Наличие в брикетах остаточного углерода 3,45 % мас. в контакте с окисленным шлаком и металлом способствует быстрому разрушению брикетов и переходу молибдена в расплав стали.

Растворение молибдена в ванне из КММ оценивали по содержанию его в пробах металла, отобранных через различные промежутки времени. Полученные результаты приведены в табл. 9.16.

Таблица 9.16 – Содержание молибдена в металле при присадке КММ

№№ п.п	№№ плавки	Количество введенного КММ, кг		Содержание молибдена (% мас.) через (мин.) после его ввода			
		в завалку	в доводку	35-40	55-60	70-75	по распла.
1.	2266	760	150	0,31	0,30	0,30	0,29
2.	2272	-	600	0,27	0,27	-	0,03
3.	2375	-	540	0,24	0,23	-	0,03
4.	2374	-	800	0,26	0,26	-	0,03

Представленные данные свидетельствуют о том, что КММ введенный в кипящую ванну, как и плавящийся ферромolibден, усваивается за время до 35 минут после его ввода [132].

Учитывая сравнительно низкую плотность КММ и относительно плавящегося ферромolibдена низкую прочность брикетов с целью снижения потерь опробована технология легирования стали молибденом КММ вводом его в ковш при выпуске металла.

КММ вводили в ковш из лотка вместе с остальными ферросплавами в количестве от 100 до 520 кг (10...60 % мас.), вторую половину

⁴ В качестве КММ в ряде случаев использовались стали ЗБХМ при вводе уральской ЗСР, Старин А.Ф., Попов А.Н.

нового легирующего материала присаживали в завалку или в период доводки. Данные по содержанию молибдена в стали при вводе КММ в ковш приведены в табл. 9.17.

Таблица 9.17 – Содержание молибдена в стали ЗБХМ при легировании молибденом КММ

№ п/п	№№ плавки	Количество введенного КММ, кг	Содержание молибдена в печи на выпуске, % мас.	Содержание молибдена по сифонам в порядке разливки, % мас.					Содержание молибдена в готовой стали, %
				0,32	0,30	0,50	-	-	
1.	5263	100	0,25	0,32	0,30	0,50	-	-	0,32
2.	2272	150	0,27	0,31	0,30	-	-	-	0,31
3.	2371	150	0,26	0,30	0,30	0,30	-	-	0,30
4.	2375	300	0,23	0,31	0,30	0,30	-	-	0,31
5.	2382*	520*	0,03	0,31	0,30	0,30	0,30	0,31	0,31

* – дополнительно ввели 330кг обожженного молибденового концентрата.

Благодаря интенсивному перемешиванию металла в ковше при выпуске плавки за счет кинетической энергии падающей струи, КММ полностью растворяется в расплаве стали. При вводе от 10 до 60 % мас. молибдена в ковш от необходимого количества для легирования стали металл в объеме ковша получается однородный. Разброс значений молибдена по сифонам составил 0,01...0,02 % абс., что находится в пределах допустимых погрешностей химического анализа.

Анализ данных по усвоению молибдена опытными плавками и плавками, выплавляемых по обычной технологии показал, что на опытных плавках с присадкой в ковш 100...150 кг КММ усвоение составило 70...96 % (среднее 85,3). На плавках с присадкой большего количества КММ (300...520 кг) усвоение повысилось до 92 %. Из-за отсутствия достаточного количества КММ на заводе опыты с присадкой в ковш в больших количествах не были проведены.

По действующей в цехе технологии присадка стандартного ферромолибдена и обожженного молибденового концентрата в ковш не производится.

Качество металла исследовали в объеме сдаточного контроля для стали 38ХНМ по ГОСТ 14.21-77. Контролировали балл неметаллических включений, механические свойства, результаты макроконтроля, содержание водорода в стали и химическую неоднородность стали по сифонам.

Результаты контроля содержания неметаллических включений опытных и сравнительных плавок, проведенные в металлографической лаборатории в соответствии с ГОСТ 1778-70, представлены в табл. 9.18.

Таблица 9.18 – Содержание неметаллических включений (металлографическое исследование)

Технология присадки молибдена	Кол-во плавок	Содержание неметалл, включений, балл.		
		сульфиды	оксиды	силикаты
Металлизированный молибденовый концентрат /КММ/	7	3,0-4,0	0,5-4,1	0-4,4
		3,5	3,2	0,6
Ферромолибден ФМо6О	26	1,8-4,0	0,5-4,3	0-4,3
		3,4	2,9	0,3

Примечание: числитель – пределы колебаний, знаменатель – среднее значение.

Результаты контроля неметаллических включений опытных и сравнительных плавок свидетельствуют примерно об одинаковом загрязнении металла.

Результаты контроля макроструктуры горячим травлением темплетов диаметром 0,140 м, прокатанного из опытного металла, приведены в табл. 9.19 и свидетельствуют о соответствии макроструктуры требованиям технических условий.

Химическую неоднородность стали 38ХНМ определяли по содержанию молибдена в пробах отобранных в процессе разлива и прокатки металла (круг 0,140 м) штамп "А" и "О" по сифонам 1, 3,

5, 6. Результаты контроля химической неоднородности приведены в табл. 9.20.

Таблица 9.19 – Результаты макроконтроля (горячим травлением) темплетов опытных плавок стали 38ХНМ

Штамп	№№ сифонов	Характеристика моноструктуры, балл.			
		Центральная пористость	Точечная неоднородность	Ликвационный квадрат	Подкорковый пузырь
Головная «А»	1	0,5	0,5	0	0
	2	0,5	0,5	0	0
	5	0,5	0,5	0	0
Средняя «С»	1	0,5	0,5	0	0
	3	0,5	0,5	0	0
	4	0,5	0,5	0	0
Донная «О»	1	0,5	0,5	0	0
	3	0,5	0,5	0	0
	5	0,5	0,5	0	0

Таблица 9.20 – Содержание молибдена в стали 38ХНМ с использованием КММ

№№ п/п	№№ плавок	Содержание молибдена в маркировке	Количество введенного молибдена, кг		Содержание молибдена по сифонам, % мас.				
			печь	ковш	1	3	5	6	
1.	2375	0,31	540	300	0,31	0,31	0,30	0,31	«А»
					0,30	0,30	-	0,32	«О»
2.	2382	0,31	-	520	0,30	0,30	-	-	«А»
					0,36	0,31	-	-	«О»
3.	2374	0,30	800	150	0,29	0,29	-	0,32	«А»
					0,30	0,31	-	0,30	«О»
4.	2272	0,31	600	150	0,35	0,34	0,34	-	«А»
					0,31	0,31	0,34	-	«О»

Металл опытных плавов практически однороден по содержанию молибдена, за исключением двух плавов. Колебания содержания молибдена в готовом металле находятся в пределах требований ГОСТ 14.21-77.

Отклонение величины ударной вязкости на одной плавке в пределах требований ГОСТ, очевидно, можно объяснить присадкой в ковш КМс, который внес значительное количество примесей цветных металлов. Присадка КМс в ковш не предусматривалась программой исследований, табл. 9.21.

Таблица 9.21 – Механические свойства образцов опытных и сравнительных плавов стали 38ХНМ

Характеристика плавов	Предел текучести, кг/мм ²	Предел прочности, кг/мм ²	Удлинение, %	Сужение, %	Ударная вязкость +20°С	Кол-во плавов
Опытные с присадкой КММ	<u>58-71</u> 63,6	<u>82-90</u> 85	<u>13-17</u> 15,5	<u>43-61</u> 53	<u>5,2-10,5</u> 7,36	10
Сравнительные	<u>55-69</u> 63,1	<u>75-91</u> 84	<u>14-22</u> 16,8	<u>49-62</u> 56,8	<u>6,0-17,2</u> 9,7	23
ГОСТ 14.21-77	55	75	12	40	5	

Примечание: числитель – пределы колебания, знаменатель – среднее значение.

Таблица 9.22 – Содержание водорода в металле

№№ плавки	Расход губчатого молибдена, кг		Температура, °С	Содержание водорода, см ³ /100г.			
	печь	ковш		Перед раскисл.	Перед выпуском	На разливке 1 смф.	2 смф.
2272	600	150	1630	4,87	7,39	8,74	5,67
2375	540	300	1640	4,71	7,40	8,08	5,40
4344	-	-	1640	7,92	8,90	8,76	5,99

Примечание: плавка 4344 сравнительная с присадкой обожженного концентрата в количестве 860 кг; длительность раскисления металла составляет 25...30 минут.

Для определения влияния присадки КММ на газонасыщенность металла определяли содержание водорода в стали перед раскислением, перед выпуском и во время разливки.

Пробы отбирали с помощью кварцевой трубки с последующим закачиванием в воде и 4-х суточной выдержки в спиртовых задюметрах по принятой на заводе методике. Результаты определения содержания водорода в стали приведены в табл. 9.22, которые свидетельствуют о том, что содержание водорода в стали разлитой в изложницу находится на уровне обычных плавов [132].

9.6 Разработка и совершенствование методики и нетрадиционных критериев оценки экономической эффективности в металлургии получения и использования новых легирующих материалов

Повышение уровня технических решений в области получения новых легирующих и раскисляющих материалов на основе рудных концентратов и переработки техногенных отходов влечет за собой необходимость разработки и совершенствования конкретных методик оценки эффективности этих решений. Сейчас, когда активно ищутся новые возможности использования вторичного сырья, практический интерес представляют уточненные методики определения "прямого" экономического эффекта от извлечения легирующих элементов. При этом для всестороннего учета факторов и объективности представления показателей эффективности неизбежно привлечение нетрадиционных критериев оценки.

Дефицит средств для финансирования технического развития и организации производства на большинстве предприятий металлургического комплекса осложняет внедрение крайне необходимых мероприятий по сокращению отходов и выбросов вредных веществ. Эффективность затрат на охраняемые мероприятия, определенная расчетом экономического ущерба, причиняемого народному хозяйству, не позволяет в полной мере представить реальный экономический эффект от внедрения соответствующих мероприятий.

В настоящей работе, посвященной повышению степени использования тугоплавких элементов в металлургии их получения и использования в производстве специальных сталей и сплавов, технические решения сформировались и выделились в три направления:

- получение и использование металлизированных концентратов молибдена (вольфрама) из рудного сырья;
- утилизация легирующих элементов методом металлизации техногенных металлооксидных и спекания мелкодисперсных отходов в собственном производстве быстрорежущих и других специальных сталей;
- рафинировочная плавка "загрязненных" отходов с избыточным содержанием раскислителя и введение в сталь полученных сплавов и лигатур.

Наилучшие результаты в первом направлении были получены при внедрении и многолетней эксплуатации на ЗАЛ'Ке технологии получения КММ.

Разработанный технологический регламент получения КММ с наперед заданными технологическими свойствами, его использование в качестве легирующего материала выявили ряд факторов, которые не учитывались при оценке экономической эффективности, как при производстве, так и в области применения. К числу таких факторов, получивших развитие в техническом решении проблемы ресурсосбережения и оказывающих существенное влияние на ее эффективность, следует отнести: исключение использования в качестве восстановителя дорогостоящих порошков кремния и алюминия и замены их углеродосодержащими отходами; исключение операции разделки крупных плавильных слитков на мелкие куски и др., которые снижают себестоимость передела восстановления рудных концентратов. Методические рекомендации по оценке эффективности мероприятий, направленных на ускорение научно-технического прогресса, устанавливают общие направления оценки новой техники и технологий⁵. Конкретное техническое решение по использованию КММ в качестве легирующего материала при определении его экономической целесо-

образности требует использования не только общих рекомендаций, но и учета оригинальных критериев сопоставления. В частности, к числу таких критериев сопоставления относится расчет балансов по элементам, вносимым и усваиваемым при выплавке металла, и сравнение расхода элемента, заданного шихтой, с содержанием его в готовом металле (величина, обратная коэффициенту усвоения).

Традиционно расчет сумм экономии выполняется сопоставлением количества шихты, опененной в соответствующих ценах до внедрения мероприятия и после его внедрения. При этом сумма полученной экономии (перерасхода) может быть получена не за счет сокращения расхода отдельного элемента, входящего в состав данного материала, а в силу различного соотношения материалов разной цены [240].

Поэтому в этих условиях предпочтительней является расчет с использованием вышеуказанных коэффициентов. Для определения баланса шихтовых материалов рассчитываются по плавкам, проведенным по технологии, принятой за базовый вариант, и по предлагаемой технологии. Сопоставительные расчеты выполняются по следующей схеме: определяется количество j -того вида материала по плавкам базовой (измененной) технологии (a_j, τ) при количестве материалов $j = 1, 2, \dots, m$.

$$a_j = \sum_{i=1}^n a_i \quad (9.21)$$

где a_i – расход данного вида материала i -той плавки; $\tau, i = 1, 2, 3, \dots; n$ – количество плавков.

Сопоставляются базовый и предлагаемый балансы легирующих элементов, входящих в состав соответствующих материалов, с учетом корректирующих добавок в шихту. Количество в шихте соответствующего β -того чистого элемента (b_β, τ) составит:

$$b_\beta = \sum_{i=1}^n a_i \cdot \frac{d_\beta}{100} \quad (9.22)$$

где b_β – доля элемента в материале, %.

Степень усвоения легирующих элементов зависит от количества этих элементов, перешедших в шлак и угар. Соответствующий коэффициент расхода (K_n) может быть рассчитан так:

⁵ Конкретная оценка эффективности мероприятия, направленных на ускорение научно-технического прогресса (методические рекомендации и комментарии по их применению) – Издательство, переработанные и дополненные. – М.: 1992. – 118 с.

$$K_p = b_p / b_1 \quad (9.23)$$

где b_1 – количество элемента в готовых плавках стали, т.

Сумма экономии по соответствующему элементу (\mathcal{E}_p , ден.ед.) в пересчете на используемый материал составит:

$$\mathcal{E}_p = \frac{(K_{p\beta} - K_{p\alpha}) B_c \cdot A \cdot U_c}{K_c} \quad (9.24)$$

где $K_{p\beta}$, $K_{p\alpha}$ – коэффициент расхода чистого элемента из шихты по базовому и предлагаемому вариантам; B_c – количество элемента в 1 т стали, т; A – годовое количество стали, на который распространяется внедрение новой технологии, т; K_c – содержание данного элемента в материале, доли ед.; U_c – цена данного материала, ден.ед./т.

Сокращение длительности плавки приводит к увеличению выпуска стали, снижению расхода электроэнергии (\mathcal{E}_s) и, соответственно, к снижению условно-постоянных расходов (\mathcal{E}_a):

$$\mathcal{E}_s = (C_b - C_n) M_3 A \quad (9.25)$$

где C_b , C_n – удельный расход электроэнергии по базовому и предлагаемому вариантам, тыс.кВт·ч/т; M_3 – цена электроэнергии, ден.ед./1000 кВт·ч.

$$\mathcal{E}_a = \Pi \cdot A \frac{(t_b - t_n)}{t_n} \quad (9.26)$$

где Π – сумма условно-постоянных расходов, ден.ед./т; t_b , t_n – продолжительность плавки по базовому и предлагаемому вариантам, ч.

Сумма годовой экономии (\mathcal{E} , ден.ед.) составит:

$$\mathcal{E} = \sum_{p=1}^j \mathcal{E}_p + \mathcal{E}_s + \mathcal{E}_a + E_n K_{\text{нов}} \quad (9.27)$$

где $\sum_{p=1}^j \mathcal{E}_p$ – сумма экономии соответствующих $\beta = 1, 2, 3, \dots, j$ элементов, ден.ед.; \mathcal{E}_a – затраты по применению нового материала ($\mathcal{E}_a = z U_c A$, где z – норма расхода нового материала, применяемого в шихте, на 1 т стали, т; U_c – цена нового материала, ден.ед./т); E_n – нормативный коэффициент эффективности; $K_{\text{нов}}$ – дополнительные капитальные вложения, ден.ед./т.

Приведенная в данной работе методика использована в расчетах экономического эффекта от реализации разработанной технологии в промышленных условиях [243].

Количественно выявлены факторы, которые получили развитие и оказывают определяющее влияние на экономическую эффективность утилизации тугоплавких элементов при относительно низких температурах (не более 1473К) предложенными способами [244] по второму направлению. К числу таких факторов следует отнести концентрацию тугоплавких элементов в используемых отходах, расходные коэффициенты, степень их сквозной утилизации, снижение утара всего комплекса тугоплавких и активных металлов при введении процесса в системах с избыточным восстановительным потенциалом и другие факторы, которые не учитываются известными методиками оценки эффективности новой техники и прямого эффекта от мероприятий природоохранного значения.

Экономическая целесообразность утилизации редких металлов из окислы быстрорежущих сталей подтверждается расчетами, выполненными на основе статистической обработки данных учета действующего промышленного производства сталей. Сумма экономического эффекта (\mathcal{E}) выполнена следующим образом: затраты по изготовлению 1 т паспортных брикетов Z-того варианта (\mathcal{E}_2) в том числе и по традиционному, определяется по формуле:

$$\mathcal{E}_2 = \sum_{i=1}^n (a_i U_i + r_i) + \sum_{i=1}^n Y_i C_i + \sum_{i=1}^n t_i (a_i U_i + r_i) \quad (9.28)$$

где $i = 1, 2, 3, \dots, n$ – количество вариантов шихты; a_i – расход компонентов шихты на 1 т брикетов, т/т; U_i – цена i -того компонента шихты, ден.ед./т; r – расходы на утилизацию 1 т брикетов, ден.ед./т; Y_i – потери легирующих элементов за счет утара, т/т; C_i – стоимость окислы или мелкодисперсного порошка по цене ведущих элементов, ден.ед./т; t_i – потери металлизированного продукта при транспортировке, доли ед.

На основе выполненного расчета (\mathcal{E}_2) определяется цена сплава (U_{c2}) и сумма экономии по различным способам выплавки стали – по традиционному (с использованием стандартных легирующих материалов) и предполагаемому (с использованием сплава по требуемой

норме расхода на плавку). Расчет суммы экономического эффекта (\mathcal{E}) выполняется по каждой марке стали отдельно:

$$\mathcal{E} = \left[\frac{U_{\phi 1}}{K_{\phi 1}} (P - P_c) + \frac{U_{c1}}{K_{c1}} P_c \right] - \left[\frac{C_{\phi 2}}{K_{\phi 2}} + \frac{U_{c2}}{K_{c2}} P_c \right] / P, \quad (9.29)$$

где $U_{\phi 1}$ – сумма расходов на легирующие материалы в шихте по соответствующей марке стали, ден.ед./т; U_{c1} – сумма расходов на шихту со сплавом по соответствующей марке стали, ден.ед./т; $C_{\phi 2}$ – сумма расходов на легирующие материалы в шихте при использовании предлагаемого сплава, ден.ед./плавка; P – масса плавки, т; U_{c2} – цена предлагаемого сплава, ден.ед./т; P_c – масса использования сплава в шихте на плавку, т; $K_{\phi 1}$, $K_{\phi 2}$ – коэффициент усвоения легирующих материалов соответственно по традиционному и предлагаемому вариантам; K_{c1} , K_{c2} – коэффициент усвоения вылавки со сплавом по традиционному и предлагаемому вариантам:

$$U_{\phi 1} = \sum_{i=1}^m U_i \Phi_i, \quad (9.30)$$

где U_i – цена чистого элемента в легирующем материале, ден.ед./т; Φ_i – содержание чистого элемента в легирующем материале, т/т; $i = 1, 2, 3, \dots, m$ – виды элементов в легирующих материалах шихтовых элементов;

$$U_{c1} = \sum_{i=1}^m U_{ci} O_i, \quad (9.31)$$

где U_{ci} – цена чистого элемента в сплаве, принятого за аналог, ден.ед. за 1%; O_i – содержание чистого элемента в сплаве, %мас.

$$C_{\phi 2} = \sum_{i=1}^m \frac{U_i}{100} b_i, \quad (9.32)$$

где b_i – количество чистого элемента в ферросплавах, расходуемых на плавку, %.

Сумма экономического эффекта (\mathcal{E}) определяется по формуле:

$$\mathcal{E} = \frac{\sum_{j=1}^{\gamma} \mathcal{E}_j}{\gamma} A - E_c K, \quad (9.33)$$

где $j = 1, 2, 3, \dots, \gamma$ – количество марок сталей; E_c – нормативный коэффициент эффективности; K – сумма затрат на использование по получению сплава, ден.ед.; A – объем производства стали, т.

Нетрадиционное восполнение дефицита молибдена, вольфрама, кобальта, никеля и других может быть реализовано путем получения литатур или металлизированных материалов на основе отходов с базовым содержанием ведущего элемента 60...85% мас. с оптимальным соотношением активных элементов (алюминий, титан, кремний, цирконий и др.) и некоторых добавок тугоплавких элементов, что представляет наиболее многофакторную систему из предложенных направлений. В расчетах экономической эффективности должны учитываться такие нетипичные факторы как форма присутствия элементов в отходах, наличие и концентрация сопутствующих вредных примесей, снижающих практическую ценность тугоплавких элементов и др.

Сумма годового экономического эффекта или внедрение одного отдельно взятого технического решения по получению и использованию новых составов литатур вместо традиционно применяемых металлических элементов⁶ высокой чистоты при производстве прецизионных сплавов на тугоплавкой основе определяются по формуле:

$$\mathcal{E} = \sum_{i=1}^n [\mathcal{E}_{m,i} + \mathcal{E}_{c,i} + \mathcal{E}_{p,i} + \mathcal{E}_{\phi,i}] \cdot \rho, \quad (9.34)$$

где $i = 1, 2, 3, \dots, n$ – количество вариантов получения и использования литатуры отличающихся различной структурой легирующих и активных элементов; $\mathcal{E}_{m,i}$ – сумма экономии соответствующих затрат на шихтовые материалы при производстве сплавов, ден.ед./т; $\mathcal{E}_{c,i}$ – сумма экономии соответствующих легирующих элементов и раскислителей за счет снижения утара на последующих переделах (расходных коэффициентов), ден.ед./т; $\mathcal{E}_{p,i}$ – сумма экономии за счет сокращения технологических расходов (топлива, энергии, воды и др.) при снижении температуры плавления и увеличения скорости растворения тугоплавких элементов в расплаве сплава, ден.ед./т; $\mathcal{E}_{\phi,i}$ – экономия (перерасход) за счет изменения внешних факторов по их влия-

⁶ Включая отходы сталей и сплавов с содержанием элементов, например, молибден-кобальт, вольфрам-молибден-кобальт.

ливо на увеличение скорости оборота оборотных средств, ден.ед./т.; Q_i – годовой объем производства i -того вида прецизионного сплава, с применением нового вида комплексного материала, т.

Для анализа оценки величины получаемой прибыли при наличии оригинальной достаточно надежной технологии выплавки литейной из отходов, с целью ее использования при получении сплавов целесообразно учесть нетрадиционные факторы, получившие материализацию при формировании постоянной структуры себестоимости. Тогда полную себестоимость выплавки литейной в общем виде можно получить по формуле:

$$C_j = C_{за} + C_{пр} + C_{сп}, \quad (9.35)$$

где $C_{за}$ – затраты по статье "задано в производство", ден.ед./т; $C_{пр}$ – расходы по переделу с учетом затрат на аренду основных фондов и вспомогательного оборудования, ден.ед./т; $C_{сп}$ – накладные расходы, ден.ед./т.

С учетом технологических факторов получим [245]:

$$C_j = \left[\frac{C_{за} + C_{пр} + C_{сп}}{(\eta \cdot y_a) + (Z_{\beta, \delta} \cdot y_z) + (L_{\xi, \zeta} \cdot y_k)} \right] \cdot K_n \cdot W, \quad (9.36)$$

где η – базовое содержание ведущего легирующего элемента в отходах производства, % мас.; y_a – степень усвоения ведущего легирующего элемента литейной из отходов; $Z_{\beta, \delta}$ – концентрация соответствующих элементов $\beta = 1, 2, 3, \dots, \delta$ – тугоплавких и других полезных элементов в отходах производства, % мас.; y_z – степень усвоения сопутствующих $\beta = 1, 2, 3, \dots, \delta$ элементов литейной из отходов; $L_{\xi, \zeta}$ – концентрация активных элементов (или раскислителей) в отходах или компонентов шихты на выплавку литейной; y_k – степень усвоения активных элементов (или раскислителей) при выплавке литейной; K_n – коэффициент, учитывающий концентрацию вредных или полезных примесей повышающих или понижающих потребительские качества литейной; W – выход годного литейной.

Расчет суммы экономии шихтовых материалов на плавку прецизионного сплава проведем по формуле:

$$\Delta_{э.м.} = \sum_{i=1}^m Q_i \sum_{j=1}^{\beta} (X_{из} - X_j) \cdot C_j, \quad (9.37)$$

где $j = 1, 2, 3, \dots, m$ – количество сравниваемых марок прецизионных сплавов; $\gamma = 1, 2, 3, \dots, \beta$ – количество видов шихтовых материалов на плавку; Q_j – объем производства j -й марки прецизионного сплава после внедрения технологии выплавки с использованием литейной, т; $X_{из}, X_j$ – расход шихтовых материалов до и после внедрения выплавки сплава с применением литейной на 1 т сплава, т; C_j – цена каждого компонента шихты, ден.ед./т [163, 245].

9.7 Техничко-экономические показатели производства губчатых и порошковых литейных на примере металлизированного молибденового концентрата

Традиционно расчет экономии выполняется сопоставлением цены определенного количества шихты до и после внедрения мероприятия. При этом сумма полученной экономии может быть получена не за счет сокращения расхода отдельного элемента, входящего в состав данного материала, а за счет изменения соотношения материалов, имеющих различную цену [243].

В выполненной оценке сквозной экономической выгоды при получении нового легирующего материала на основе молибдена присутствуют снижение себестоимости технологии его получения и снижение расходных коэффициентов основных легирующих в расплаве за счет молибдена с заданными свойствами. С этой точки зрения конкретное техническое решение по использованию губчатого ферромolibдена в качестве легирующего материала по определению его экономической целесообразности требует использования не только общих рекомендаций, но и учета оригинальных критериев сопоставления. К числу таких критериев относится расчет балансов по элементам, вносимым и усвоенным при выплавке стали, и сравнение расхода элемента, заданного шихтой, с содержанием его в готовом металле (величина, обратная коэффициенту усвоения).

В этих условиях предпочтительней является расчет с использованием вышеуказанных коэффициентов для определения баланса шихтовых материалов по плавкам, проведенным по базовой и новой технологиям. В расчетах использовалась описанная в работе [243] методика с конкретизацией соответствующих коэффициентов.

По результатам внедрения технологий производства и использования губчатого ферромolibдена ФМоГ по ТУ 48-5-224-81 его рекомендуется применять взамен плавного ферромolibдена марок ФМо 52...ФМо 60 по ГОСТ 4755-79 и обожженного молибденового концентрата марок КМо 1...КМо 3 по ТУ 14-5-88-77.

Цена оксидного молибденового концентрата (исходное сырье для производства ФМоГ), по данным рынка Евросоюза и опыта маркетинга на 16.10.2010 г. с учетом НДС, составляла 33,6 долл. США на 1 кг Мо в концентрате. Расходный коэффициент молибденового концентрата КМо равен 1,03...1,05 на 1 кг Мо в ФМоГ. Условно цены ФМо 60 и ФМоГ приравнивали к цене 38,5 долл. США/кг (цена на 16.10.2010 г.) Себестоимость передела металлизации в производстве концентрата приняли 250 долл. США на 1 т КМо с содержанием 57 % Мо.

Тогда на базовое содержание 100 % Мо будет затрачено:

$$250/57 \cdot 100 = 438,6 \text{ долл./т.} \quad (9.38)$$

С учетом расходного коэффициента:

$$438,6 \cdot (1,03 - 1,05) = 451,75 - 460,52 \text{ долл. США/т.} \quad (9.39)$$

Полная себестоимость производства губчатого ферромolibдена ФМоГ в пересчете на базовое содержание 100 % Мо составит:

$$33,6 + 460,52/1000 = 34,06 \text{ долл. США/т.} \quad (9.40)$$

Прибыль от производства и реализации нового легирующего материала на основе молибдена составит:

$$\Pi = \sum_{i=1}^n (U_i - C_i) \cdot Q_i, \quad (9.41)$$

где U_i — цена 1 кг молибдена в стандартном и губчатом ферромolibдене по курсу рынка Евросоюза; C_i — полная себестоимость производства губчатого ферромolibдена в пересчете на базовое содержание 100 % Мо; Q_i — объем производства (на 1000 кг).

$$\Pi = (38,5 - 34,06) \cdot 1000 = 4439,473 \text{ долл. США/т.} \quad (9.42)$$

Обобщенные показатели выплавки быстрорежущей стали с применением обожженного молибденового концентрата (КМо), стандартного плавного ферромolibдена ФМо60 и губчатого ферромolibдена ФМоГ взяты с использованием 349,3 т ФМоГ и расходных коэффициентов до и после внедрения новой технологии.

1) Экономия средств за счет снижения расхода легирующих элементов на 1 т стали Р6М5 при выплавке в дуговой печи ДСВ-18 рассчитана по формуле:

$$\mathcal{E}_1 = \frac{(\eta_1 - \eta_2)}{\beta_1} \cdot y_1 \cdot U_1 + \frac{(z_1 - z_2)}{\beta_2} \cdot y_2 \cdot U_2 + \frac{(l_1 - l_2)}{\beta_3} \cdot y_3 \cdot U_3, \quad (9.43)$$

где η_1, z_1, l_1 — расход хрома, молибдена и ванадия на тонну жидкой стали при выплавке с КМо, кг; η_2, z_2, l_2 — расход хрома, молибдена и ванадия на тонну жидкой стали при выплавке с ФМоГ, кг; $\beta_1, \beta_2, \beta_3$ — доля хрома, молибдена и ванадия соответственно в ферросплавах; y_1, y_2, y_3 — усвоение хрома, молибдена и ванадия из ферросплавов; U_1, U_2, U_3 — стоимость феррохрома, ферромolibдена и феррованадия соответственно, долл. США/кг.

$$\mathcal{E}_1 = (52,21 - 46,31) \cdot 0,95 \cdot 2,7 + (63,24 - 59,40) \cdot 0,97 \cdot 38,5 + (28,79 - 24,85) \cdot 0,90 \cdot 27,98 = 783,103 \text{ долл. США.} \quad (9.44)$$

2) Затраты по увеличению стоимости ФМоГ по отношению с КМо:

$$Z_1 = Z_2' \cdot (U_2 - U_2'), \quad (9.45)$$

где Z_2' — расход молибдена, кг/т; U_2 — стоимость ФМоГ, долл./кг Мо; U_2' — стоимость КМо, долл./кг Мо.

$$Z_1 = 22,37 \cdot (38,5 - 33,6) = 109,61 \text{ долл. США/т стали.} \quad (9.46)$$

3) Затраты по увеличению стоимости ФМоГ по отношению к ферромolibдену (ФМо60):

$$Z_2 = (Z_2' - Z_2'') \cdot (U_2 - U_2''), \quad (9.47)$$

где Z_2' — расход ФМоГ, кг/т; Z_2'' — расход КМо, кг/т; U_2, U_2'' — стоимость ФМоГ и ФМо 60, долл./кг Мо.

$$Z_2 = (24,04 - 22,37) \cdot (38,5 - 38,5) = 0. \quad (9.48)$$

4) Суммарная эффективность при использовании ФМоГ вместе с КМо и ФМо 60 составляет:

$$\mathcal{E}_2 = \mathcal{E}_1 - Z_1 - Z_2 = 783,103 - 109,61 - 0 = 673,49 \text{ долл. США/т стали.} \quad (9.49)$$

5) Экономический эффект от использования 1 т губчатого ферромolibдена составляет:

$$\mathcal{E}_3 = \frac{673,49 \cdot 1000}{24,04} = 28015,42 \text{ долл. США} \quad (9.50)$$

6) Экономический эффект от использования 1000 т губчатого ферромolibдена равен:

$$Э_7 = 28015,41 \cdot 1000 = 28015415,14 \approx 28,015 \text{ млн. долл. США (9.51)}$$

9.8. Экономическая целесообразность инновационного развития производства губчатого ферровольфрама в отечественной металлургии

Разработан технологический регламент производства губчатого ферровольфрама с заранее заданными потребительскими свойствами, его использование, в качестве легирующего материала раскрыло ряд факторов, которые не учитывались при оценке экономической эффективности, как при производстве, так и в области использования. К числу таких факторов, которые получили развитие в техническом решении ресурсо- и энергосбережение и которые оказывают влияние на ее эффективность, следует отнести: исключение использования в качестве восстановителя ценных порошков кремния и алюминия и замены их углеродсодержащими отходами; исключение операции деления выплавляемых слитков на более мелкие куски и др., которые снижают себестоимость передела восстановления редких концентратов. При использовании губчатого вольфрама в качестве легирующего материала резко сокращается время растворения вольфрама в расплаве, который существенно снижает утар вольфрама и других легирующих элементов и раскислителей и существенно повышает производительность основных металлургических агрегатов, что, в конечном счете, снижает себестоимость плавильного передела.

В данной работе выполнена оценка сквозной экономической эффективности при получении губчатого ферровольфрама и его использовании при выплавке быстрорежущей стали Р6М5 в дуговой электропечи ДСВ-25.

В расчетах учтены такие факторы, как снижение себестоимости получения нового материала из-за снижения энергетических расходов на технологию восстановления вольфрамового концентрата, использования, в технологии дешевых и распространенных восстановителей, уменьшение потерь за счет сублимации высших соединений

окислов и повышения выхода годного. При использовании нового легирующего материала как легирующей добавки в расплав стали получают развитие такие факторы, как снижение расходных коэффициентов на передел плавки по вольфраму, хрому, молибдену и ванадию, за счет снижения окислительного потенциала расплава стали, удельных затрат технологической энергии, при повышении скорости усвоения вольфрама расплавом стали в 5...7 раз по сравнению со стандартным плавленым ферровольфрамом и др.

Таким образом, даю конкретное техническое решение по использованию губчатого ферровольфрама как легирующего материала по определению его экономической целесообразности требует использование не только общих рекомендаций, но и учета оригинальных критериев сопоставления. К числу таких критериев относится расчет балансов по элементам, внесенным и усваиваемым при выплавке стали, и сравнение затрат элемента заданного шихтой с содержанием его в готовом металле (величина, обратная коэффициенту усвоения).

В этих условиях лучшим является расчет с использованием выше названных коэффициентов для определения баланса материалов шихты по плавам, проведенным по базовой и новой технологиям. При выполнении расчетов использовалась методика, которая описана в работе [243], с конкретизацией соответствующих коэффициентов.

По результатам внедрения технологий производстве и использования губчатого ферровольфраму ФВГ его рекомендуется применять вместо плавленого ферровольфрама марок ФВ70, ФВ75, ФВ65 и др. По ДСТ 17293-82 и вольфрамового концентрата по ДСТ213-73 марок КШ, КШИ, КМШ...КМШЗ.

Цена оксидного вольфрамового концентрата (исходное сырье для производства ФВГ), по данным рынка ЕС и опыта маркетинговых операций на отечественных заводах специальной сталей 16.10.2010 г. с учетом НДС составляла 25,66 долл. США за 1кг W в концентрате. Расходный коэффициент вольфрамового концентрата КШИ равен 1,07...1,09 кг на 1кг W в ФВГ. Условно цены ФВ70 и ФВГ приравняли к цене 34,47 долл. США/кг (цена на 16.10.2010 г.). Себестоимость передела металлизации в процессе производства губчатого ферро-

вольфрама принята 550 долл. США на 1 т ФВГ с содержанием 60 % W.

Тогда на базовое содержание 100% W будет потрачено:
 $550/60 \cdot 100 = 916,67$ долл. США/т. (9.51)

С учетом расходного коэффициента:
 $916,67 \cdot (1,07-1,09) = 980,83-999,17$ долл. США/т. (9.52)

Полная себестоимость производства губчатого ферровольфрама ФВГ в пересчете на базовое содержание 100 % W составит:
 $25,66+999,17/1000=26,66$ долл. США/т. (9.53)

Прибыль от производства и реализации нового легирующего материала на основе вольфрама составит:

$$\Pi = \sum_{i=1}^n (U_i - C_i) \cdot Q_i; \quad (9.54)$$

где: U_i - цена 1кг вольфрама в стандартном и губчатом ферровольфраме; C_i - полная себестоимость производства губчатого ферровольфрама в пересчете на базовое содержание 100% W; Q_i - объем производства (на 1000кг)

$$\Pi = (34,46-26,66) \cdot 1000 = 7809,83 \text{ долл. США/кг.} \quad (9.55)$$

Обобщенные показатели выплавки быстрорежущей стали с применением обожженного вольфрамового концентрата (КШН), стандартного плавленного ферровольфрама ФВ70 и губчатого ферровольфрама (ФВГ), взятые с использованием 66,3 т ФВГ и расходных коэффициентов до и после внедрения новой технологии.

1) Экономия средств за счет снижения затрат легирующих элементов на 1 т стали Р6М5К5 при выплавке в дуговой печи ДСВ-25 рассчитана по формуле:

$$Z_1 = \frac{n_1 - n_2}{\beta_1} \cdot y_1 \cdot U_1 + \frac{z_1 - z_2}{\beta_2} \cdot y_2 \cdot U_2 + \frac{l_1 - l_2}{\beta_3} \cdot y_3 \cdot U_3 + \frac{\xi_1 - \xi_2}{\beta_4} \cdot y_4 \cdot U_4 + \frac{m_1 - m_2}{\beta_5} \cdot y_5 \cdot U_5; \quad (9.56)$$

где: $n_1, z_1, l_1, \xi_1, m_1$ - расход хрома, молибдена и ванадия, на тону жидкой стали при выплавке из КШН, кг; $n_2, z_2, l_2, \xi_2, m_2$ - расход хрома, молибдена и ванадия, на тону жидкой стали при выплавке из ФВГ, кг; $\beta_1, \beta_2, \beta_3, \beta_4, \beta_5$ - часть хрома, молибдена и ванадия, соответственно в ферросплавах; y_1, y_2, y_3, y_4, y_5 - усвоение хрома, молибдена, ванадия,

вольфрама и кобальта, из ферросплавов; U_1, U_2, U_3, U_4, U_5 - стоимость феррохрома, ферромolibдена, феррованадия, ферровольфрама и кобальта металлического соответственно долл. США/кг.

После проведенных расчетов $Z_1 = 1544,48$ долл. США.

2) Затраты по увеличению стоимости ФВГ по отношению из КШН:

$$Z_2 = Z_2 \cdot (U_2 - U_2'); \quad (9.57)$$

где: Z_2 - расход вольфрама, кг/т; U_2 - стоимость ФВГ, долл./кг W; U_2' - стоимость КШН, долл./кг W.

$$Z_2 = 23,44 \cdot (34,46 - 25,66) = 206,482 \text{ долл. США/т стали.} \quad (9.58)$$

3) Затраты по увеличению стоимости ФВГ касательно ферровольфрама:

$$Z_3 = (Z_3 - Z_3') \cdot (U_3 - U_3'); \quad (9.59)$$

где: Z_3 - расходы ФВГ, кг/т; Z_3' - расходы КШН, кг/т; U_3, U_3' - стоимость ФВГ и ФВ60, долл./кг W

$$Z_3 = (24,04 - 23,44) \cdot (34,46 - 34,46) = 0. \quad (9.60)$$

4) Суммарная эффективность при использовании ФВГ вместе с КШН и ФВ70 составляет:

$$Z_4 = Z_1 - Z_2 - Z_3 = 1544,48 - 206,482 - 0 = 1337,99 \text{ долл. США/т стали.} \quad (9.61)$$

Округлено 1100 долл./т стали.

5) Экономический эффект от использования 1000т губчатого ферровольфрама составляет:

$$Z_5 = \frac{1337,99 \cdot 1000}{24,04} = 55657,11 \text{ долл. США} \quad (9.62)$$

Технология получения и использования губчатого ферровольфрама методом порошковой металлургии, которая отличается от традиционных ферросплавов на основе вольфрама металлургической плавки гибкостью и экономичностью. Рассчитанная на использование относительно дешевых и распространенных восстановителей, и получение продукта с качественно новыми технологическими свойствами: скоростью усвоения вольфрама в расплаве стали в 5...7 раз выше, чем из стандартного аналога. Это позволяет снизить утраты других элементов из расплава стали на 4...7 % (молибдена, хрома, ванадия). Выполненные расчеты экономической эффективности использования

нового легирующего материала как легирующей добавки вольфрама при выплавке быстрорежущих сталей в дуговой печи в ценах Лондонской биржи на 09.03.2011 подтверждают высокую эффективность и перспективность расширения объемов внедрения.

9.9 Оптимизация технико-экономических показателей выплавки стали в индукционной печи с использованием хромосодержащих брикетов

Оценка эффективности использования хромосодержащих брикетов в сравнении со стандартным феррохромом приведена в ценах на рынке ЕС на 16 октября в 2010 г.

При применении хромосодержащих брикетов за ТУУ 322-297-04-96 (улучшившего качества с изменениями и дополнениями), цена которых взята 1460,56 долл. США за 1 т, расчет будет таким.

Среднее значение содержания хрома в 1 т расплава стали X12MF-MP составляет 11,5...12,5 %, то есть в среднем 12 % мас., или 120 кг.

Средняя масса одной плавки – 4 т.

Количество хрома в одной плавке: $4 \times 120 = 480$ кг.

При выплавке стали с использованием феррохрома ФХ010Б, ФХ015Б:

- из феррохрома усваивается хрома $13,26 \times 96\% / 1000 = 1,27\%$, или 0,0127 т;

- из легируемых компонентов плиты на плавку, стоимость которой 270,507 долл. США/т, вносится: $12 - 1,27 = 10,73\%$, или 0,1073 т.

Расходы по элементу "хром" на выпуск 1 тонны стали рассчитываются по формуле:

$$Z' = B_1 \times C_1 + B_2 \times C_2, \quad (9.63)$$

где Z' - расходы по элементу "хром", долл. США/т; B_1, B_2 - соответственно, количество элемента, который перешел в сплав из феррохрома и легирующих добавок, т; C_1, C_2 - стоимость ФХ010Б и ФХ015Б и легирующих элементов, долл. США.

Тогда расходы по элементу "хром" при использовании ФХ010Б и ФХ015Б на выпуск 1 т стали составляют 65,67 долл. США.

При полной замене феррохрома на хромосодержащие брикеты затраты по элементу "хром" рассчитанные также по формуле (9.63) составляют 47,58 долл. на выпуск 1 т стали.

Экономия по расходам на хром можно рассчитать по формуле:

$$E_1 = Z' - Z'', \quad (9.64)$$

где E_1 - экономия по расходам на хром, долл. США/т.

Экономия по расходам на хром при полной замене феррохрома на хромосодержащие брикеты составляет 18,10 долл. США/т.

Тогда экономия по элементу "хром" на одной плавке будет составлять:

$$18,10 \times 4 = 72,37 \text{ долл. США.} \quad (9.65)$$

При годовом объеме выплавки стали марки X12MF-MP 1500 т экономия будет составлять 27143,8 долл. США.

При полной замене феррохрома на хромосодержащие брикеты затраты по элементу "хром" составляют 47,46 долл. США на выпуск 1 т стали.

Тогда экономия по элементу "хром" на 1 т выплавляемой стали составляет 8,42 долл. США, на одной плавке - 33,67 долл. США, размер годовой экономии составляет 12625,94 долл. США.

При использовании ФХ900Б, ФХ010Б, ФХ015Б удельная затрата электроэнергии составляет 950-1000 кВт·час. (на 1 т стали приблизительно 975 кВт·час). Цена электроэнергии - 0,643 грн/кВт·час, или 0,081 долл. США/кВт·час

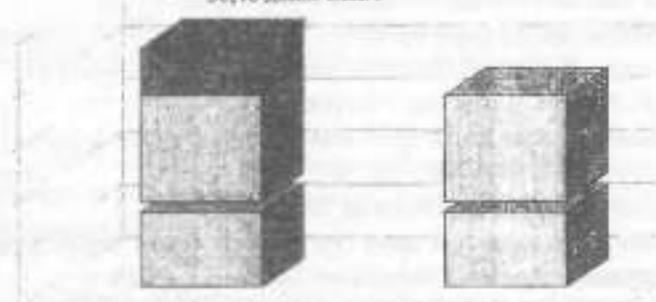
При использовании хромосодержащих брикетов за счет более быстрого растворения элементов в расплаве стали потребление электроэнергии сокращается в среднем на 5% и составляет $975 \times (1 - 0,05) = 926,25$ кВт·час./т.

Экономия по статье "Электроэнергия" на 1 т стали:

$$(975 - 926,25) \times 0,081 = 3,94 \text{ долл. США/кВт·час} \quad (9.66)$$

Тогда на годовой объем выплавки экономия по статье "Электроэнергия" будет составлять 5914,38 долл. США. Общая экономия определяется как суммарная экономия по всем статьям и составляет на 1 т стали 30,46 долл. США, а на годовой выпуск - 45684,12 долл. США (рис. 9.9).

30,46 долл. США



Себестоимость марки стали Х12МФ-МП до внедрения технологии

Себестоимость марки стали Х12МФ-МП после внедрения технологии

Рисунок 9.9 – Изменение себестоимости передела выплавки стали марки Х12МФ-МП в индукционной печи до и после внедрения технологии применения хромосодержащих брикетов.

В результате проведенных расчетов новая себестоимость 1 т стали марки Х12МФ-МП составляет 577,46 долл. США.

Оптимизацию технико-экономических показателей выплавки стали в индукционной печи с использованием нового легирующего материала на основе хрома проводили путем анализа и отбора наиболее значимых функциональных зависимостей и построения математической модели. Для этого в промышленных условиях проведен активный эксперимент с изменением ведущих технико-экономических показателей в наиболее возможных широких пределах. Результаты моделирования основных параметров усвоения хрома расплавом стали из хромосодержащих брикетов при выплавке в индукционной печи приведены на рис. 9.10.

Определена система количественных признаков (y_i, x) при $i = 1, \dots, 6$, где $y_1, y_2, y_3, y_4, y_5, y_6$ – расход хромосодержащих брикетов, кг/т.

Каждая зависимость указанного вида является рядом дискретных значений (пара чисел). Области к оптимальному усвоению хрома

расплавом стали ограниченные кривыми 1 и 2-го порядка, которые можно подать в общем виде:

$$y_i = a_i x^2 + b_i x + c_i, \text{ при } i=1..6, \quad (9.67)$$

где a_i, b_i, c_i – коэффициенты зависимости $y_i(x)$ приведенные в табл. 9.23.

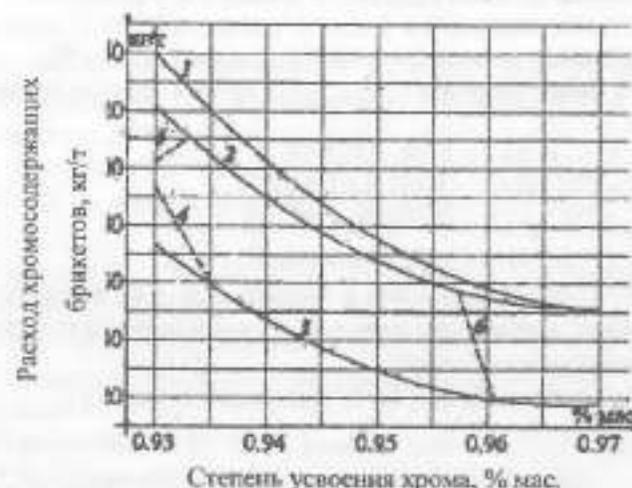


Рисунок 9.10 – Усвоение хрома расплавом стали из хромосодержащих брикетов по ТУУ 322-297-04-96 при выплавке в индукционной печи

Таблица 9.23 – Коэффициенты функциональных зависимостей между параметрами технологического процесса согласно рис. 9.10

y_i	a_i	b_i	c_i	Полная форма записи зависимостей будет иметь вид:
y_1	50216,4	-97648,6	47521,3	$y_1 = 50216,4x^2 - 97648,6x + 47521,3$
y_2	47139,4	-91326,5	44284,6	$y_2 = 47139,4x^2 - 91326,5x + 44284,6$
y_3	40363	-78076,7	37774,8	$y_3 = 40363x^2 - 78076,7x + 37774,8$
y_4	0	-6727,3	6350,4	$y_4 = -6727,3x + 6350,4$
y_5	0	2750	-2455,5	$y_5 = 2750x - 2455,5$
y_6	0	-11142,9	10723,7	$y_6 = -11142,9x + 10723,7$

Расчет пределов интервалов, коэффициентов $a_i^{(k)}$, $b_i^{(k)}$, $c_i^{(k)}$, которые определяют вид функциональной зависимости на k -му интервале для $y_i(x)$ осуществлялось методом наименьших квадратов.

Области оптимального усвоения хрома расплавом стали из хромосодержащих брикетов, при выплавке в индукционной печи можно представить в следующем виде:

I. между кривыми 1 и 2: $y_2 < y < y_1$ для $x \in [0,93; 0,97]$,

II. между кривыми 1 и 3: $y_3 < y < y_1$ для $x \in [0,93; 0,97]$,

III. между кривыми 2 и 3: $y_2 < y < y_3$ для $x \in [0,93; 0,97]$,

IV. между кривыми 2, 6, 3, 4 и 5 область задается системой неравенств:

$y_4 < y < y_5$ для $x \in [0,93; 0,93316]$,

$y_4 < y < y_5$ для $x \in [0,9316; 0,93524]$,

$y_2 < y < y_3$ для $x \in [0,93524; 0,95724]$,

$y_2 < y < y_6$ для $x \in [0,95724; 0,96065]$.

Вычисления проведены с точностью до 0,01 и полностью удовлетворяют требованиям точности для технологических параметров в производственных условиях.

Графически области I и IV приведены на рис. 9.11.

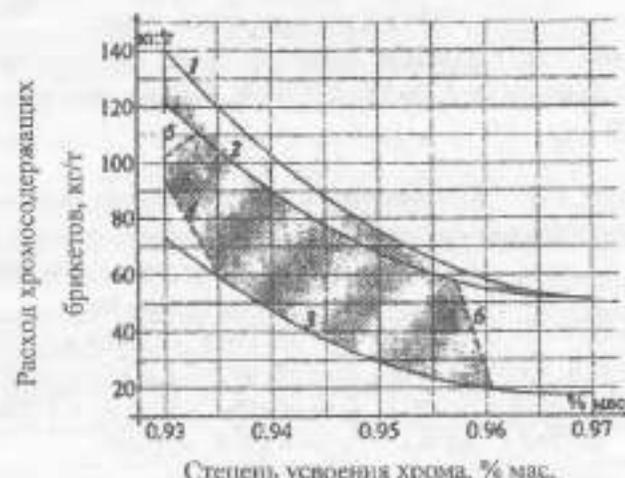


Рисунок 9.11 – I и IV области оптимального усвоения хрома расплавом стали

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Григорьев С.М. Разработка и совершенствование ресурсосберегающих технологий получения тугоплавких легированных сплавов: Дис. докт. техн. наук: 05.16.02. – Донецк, 2008. – 410с.
2. Зеликман А.Н. Молибден / Зеликман А.Н. - М: Молибден. - 1970. - 440с.
3. Лейтман М.С. Тугоплавкие металлы для легирования молибден / Лейтман М.С., Никоненко Б.Н., Трэгубенко В.В. // Сталь. - 2007. - №12. - С. 30-33.
4. Лейтман М.С. Тугоплавкие металлы: состояние рынка и перспективы применения в России / Лейтман М.С. // Сталь. - 2008. - №3. - С. 47-50.
5. Лаптева А. Рынок молибдена сегодня / Лаптева А. // Национальная металлургия. - 2003. - №5. - С. 33-38.
6. Лаптева А. Мировой рынок молибдена: за всяким взлетом следует падение / Лаптева А. // Национальная металлургия. - 2005. - №6. - С. 14-22.
7. Гольдштейн М.И. Специальные стали / Гольдштейн М.И., Гривёв С.В., Векслер Ю.Г. - М.: Металлургия. - 1985. - 408с.
8. Меськин В.С. Основы легирования стали / Меськин В.С. - М.: Металлургия. - 1964. - 684с.
9. Еднерал Ф.П. Электрометаллургия стали и ферросплавов / Еднерал Ф.П. - М.: Металлургия. - 1977. - 448с.
10. И.Артнгер. Инструментальные стали и их термическая обработка. Справочник. Пер. с венгр. / И.Артнгер. - М.: Металлургия. - 1982. - 312с.
11. Чуйко Н.М. Теория и технология электроплавки стали / Н.М. Чуйко, А.Н. Чуйко. - Киев-Донецк «Вища школа»- 1983.- 248с.
12. Симонян Л.М. Эколого-экономическая эффективность производства азотированной быстрорежущей стали типа Р6М5 в плазменно-дуговой печи / Симонян Л.М., Маркина О.В., Косырев К.Л. // Сталь. - 2003. - №2. - С. 50-52.
13. Ляхович Л.С. Специальные стали / Ляхович Л.С. - Мн.: Выш. шк. - 1985. - 208с.

14. Лаптева А. Мировой рынок вольфрама сегодня / Лаптева А. // Национальная металлургия. - 2003. - №4. - С. 39-49.
15. Савицкий Е.М. Металловедение тугоплавких металлов и сплавов / Е.М. Савицкий, Г.С. Бурханов. - М.: Наука. - 1967. - 323 с.
16. Смирнов Л.А. Ванадий в истории уральской металлургии / Смирнов Л.А., Третьяков М.А., Дерябин Ю.А. // Сталь. - 2001. - №9. - С. 39-43.
17. Геллер Ю.А. Инструментальные стали [3-е изд.] / Геллер Ю.А. - М.: Металлургия. - 1968. - 568с.
18. Новые материалы / Под ред. Ю.С. Карабасова. - М.: МИСИС. - 2002. - 736 с.
19. Upadhyaya G. S. Powder metallurgy technology / G. S. Upadhyaya. - Cambridge International Science Publishing. - 2002. - p. 56.
20. Шаповалов В.А. Переработка стружки жаропрочной стали ЭП609-Ш способом компактирования под электрическим током с последующим электрошлаковым переплавом / Шаповалов В.А., Бурашов В.Р., Бистагиров Ф.К. [и др.] // Современная электрометаллургия. - 2009. - №3. - С. 43-45.
21. П. Павлитцки. Инновационные решения для устройств удаления окалины / П. Павлитцки, Р. Ребейн // Черные металлы. - 2008. - №1. - С.37-42.
22. Т. Хансман. Технологии оптимального рециклинга отходов черной металлургии / Т. Хансман, П.Фонтана, А. Чиватеро [и др.] // Черные металлы. - 2008. - №10. - С.32-37.
23. Волькина Е.П. Отходы металлургического предприятия: от анализа потерь к управлению / Волькина Е.П., Протопопов Е.В. // Изв. вузов. Черная Металлургия. - 2005. - №6. - С. 72-76.
24. В. Бендер. Эффективность использования природных ресурсов в черной металлургии Германии. Положение на 2008 г. Ч.2. Использование побочных продуктов и применение стали / В. Бендер, Г. Эндеман, Х.-Б. Люнген // Черные металлы. - 2009. - №5. - С.50-56.
25. Одинокоев С.Ф. Опыт получения ванадийсодержащих легатур из отходов производства / Одинокоев С.Ф., Малышев Ю.Б., Ярин В.В. [и др.] // Сталь. - 2006. - №9. - С. 102-103.
26. С.М.Григорьев. Повышение эффективности утилизации легирующих элементов в производстве специальных сталей /

С.М.Григорьев // Металлургия. - Запорожье: ЗГИА. - 2001. №4. - С. 32-36.

27. Лебединцев Ю.П. Опыт организации работ по утилизации и размещению промышленных отходов / Лебединцев Ю.П., Ронцулкин Г.И., Щербина В.А. [и др.] // Сталь. - 1999. - №6. - С. 87-90.

28. Стряпков А.В. Основные направления переработки и утилизации хромосодержащих шламов прокатных цехов / Стряпков А.В., Пономарева А.Г., Ибраев И.К. // Сталь. - 1999. - №2. - С. 85-88.

29. Черепанов К.А. Переработка и утилизация отходов - один из путей рационального использования природных ресурсов / Черепанов К.А. // Изв. вузов. Черная Металлургия. - 2004. - №12. - С. 73-77.

30. Сидоров Е.В. Подготовка железосодержащих отходов для использования в качестве сырья / Сидоров Е.В., Валуев А.Г., Босаякова Н.А., Степанова Э.В. // Сталь. - 2009. - №10. - С. 105-106.

31. Белан В.Д. Утилизация отходов производства в ОАО "Запорожский завод ферросплавов" / Белан В.Д., Голов Ю.А., Фишман А.Л. [и др.] // Сталь. - 2003. - №9. - С. 60-61.

32. Черепанов К.А. Перспективы рециклинга промышленных отходов в Кузбассе / Черепанов К.А., Готфрид В.Э., Мельникова Е.Н. // Изв. вузов. Черная Металлургия. - 2003. - №10. - С. 47-48.

33. Современные проблемы электрометаллургии стали: XII междунар. науч. конф., окт. 2004 г. / [упорядочили: Поволоцкий Д.Я., Рощин В.Е.] // Сталь. - 2005. - №1. - С. 51-52.

34. Трешпу. Новые технологии в электрошлаковом производстве - применение и результаты / Ф. Трешпу, Л. Бандуш, Х. Фуж [и др.] // Черные металлы. - 2003. - №7. - С.22-26.

35. "Без сырья промышленность Германии остановится" // Черные металлы. - 2007. - №6. - С.95-96.

36. Керкхофф Х.Ю. Взрыв цен на сырье - угроза экономическому подъему / Х.Ю. Керкхофф // Черные металлы. - 2010. - №10. - С. 61-66.

37. Х. Крогерус. Технология производства феррохрома фирмы Outokumpu: экономическая эффективность и высокая производительность / Х. Крогерус, П. Ойкаринен // Черные металлы. - 2003. - №12. - С.23-31.

38. Пареньков С.Л. Совершенствование технологии выплавки высоколегированной хромсодержащей стали / Пареньков С.Л., Падерин С.Н. // Изв. вузов. Черная металлургия. - 2004. - №3. - С. 23-26.

39. Коваль А.Е. Совершенствование технологии выплавки коррозионно-стойких сталей в ОАО "Днепропетцсталь" / Коваль А.Е., Казакос С.С., Король Л.Н. [и др.] // Сталь. - 2002. - №9. - С. 36-40.

40. Пареньков С.Л. Изменение массы металла в технологических процессах выплавки высоколегированной стали / Пареньков С.Л., Падерин С.Н. // Изв. вузов. Черная металлургия. - 2004. - №5. - С. 17-19.

41. Звонарев В.П. Глубокое восстановление хрома из шлаков в ДСП при производстве коррозионно-стойких сталей / Звонарев В.П., Щербаков Е.И., Макаревич А.Н. [и др.] // Сталь. - 2007. - №6. - С. 30-31.

42. Леонтьев Л.И. Современные методы получения ферросплавов из бедных хромитовых руд / Леонтьев Л.И., Есенжулов А.Б., Островский М.И. [и др.] // Сталь: III Междунар. ферроспл. конф.: тезисы докл. - 2008. - №8. - С. 65.

43. Гальперин Л.Л. Особенности производства высокоуглеродистого феррохрома из хромородного сырья разных видов / Гальперин Л.Л., Зякин О.В., Островский Я.И. [и др.] // Сталь. - 2003. - №11. - С. 47-49.

44. Гриненко В.И. Освоение технологии выплавки высокоуглеродистого феррохрома с использованием брикетированной мелочи хромитовой руды / Гриненко В.И., Петлюх П.С., Такенов Т.Д. [и др.] // Сталь. - 2001. - №12. - С. 27-30.

45. Гриненко В.И. Опыт использования в производстве высокоуглеродистого феррохрома низкофосфористых фракционированных углей / Гриненко В.И., Жакибеков Т.Б., Байсанов С.О. [и др.] // Сталь. - 1999. - №6. - С. 34-35.

46. Фадеев В.И. Испытания новых видов углеродистых восстановителей при производстве ферросплавов / Фадеев В.И., Островский Я.И., Веселовский И.А. [и др.] // Сталь: III Междунар. ферроспл. конф.: тезисы докл. - 2008. - №8. - С. 67.

47. Абдулабеков Е.Э. Производство хромитовых окатышей для выплавки высокоуглеродистого феррохрома // Абдулабеков Е.Э., Гриненко В.И., Избекегов Д.Д. [и др.] // Сталь. - 2003. - №5. - С. 39-41.

48. Гриненко В.И. Материальный баланс выплавки высокоуглеродистого феррохрома / Гриненко В.И., Петлюх П.С., Есенжулов А.Б. [и др.] // Сталь. - 2003. - №6. - С. 52-54.

49. Киселев В.М. Совершенствование производства алюминотермического феррохрома / Киселев В.М., Кузьмин Н.В., Кузнецов В.В. [и др.] // Сталь. - 2006. - №9. - С. 36-37.

50. Черепанов К.А. О получении синтетических ферросплавов из дисперсных отходов ферросплавного производства // Черепанов К.А., Масловская З.А., Черепанова В.К. // Изв. вузов. Черная металлургия. - 2003. - №8. - С. 54-56.

51. Знатдинов М.Х. Производство СВС-нитрида феррованадия для выплавки высокопрочных низколегированных сталей / Знатдинов М.Х., Шапокин И.М. // Сталь. - 2009. - №11. - С. 39-46.

52. Ю. Ляйтнер. Применение ферромolibдена пониженной плотности в жидкой стали / Ю. Ляйтнер, Х. Хуалер, Ф. Оттерс [и др.] // Черные металлы. - 2001. - №4. - С.31-37.

53. Лейтман М.С. Порошковые легирующие материалы из тугоплавких металлов / Лейтман М.С. // Сталь. - 2009. - №1. - С. 56-57.

54. Кулагин Н.М. Теоретические предпосылки комплексного извлечения металлов из вторичных минеральных ресурсов / Кулагин Н.М., Павленко С.И., Шакиров К.М. [и др.] // Изв. вузов. Черная металлургия. - 1999. - №12. - С. 67-68.

55. Троянский А.А. Технология рецилинга пылевидных сталеплавильных агрегатов с извлечением цветных металлов / Троянский А.А., Клягин Г.С., Ростовский В.И. // Сталь. - 2002. - №8. - С. 119-122.

56. Сорокин Ю.В. Переработка и использование техногенных отходов на предприятиях горно-металлургической отрасли / Сорокин Ю.В., Смирнов Л.А., Шубина Л.А. // Сталь. - 2005. - №6. - С. 148-150.

57. Чепрасов А.И. Повышение эффективности топливоспользования и интенсификация процессов теплообмена в

камерных нагревательных печах: Автореф. дис. канд. техн. наук. - Днепропетровск, 1995. - 22с.

58. Смирнов Л.А. Переработка техногенных образований горно-металлургического комплекса Свердловской области / Смирнов Л.А., Данилов Н.И., Сорокин Ю.В. [и др.] // Сталь. - 2000. - №11. - С. 102-106.

59. Гернер В.И. Оборудование для брикетирования отходов в производстве ферросплавов / Гернер В.И., Обрезков В.В., Магилсон И.М. [и др.] // Сталь. - 2000. - №3. - С. 36-39.

60. Найдек В.Л. Технология получения лигатур и сплавов из железорудного сырья и оксидсодержащих материалов // Найдек В.Л., Костяков В.И., Полетаев Е.Б. [и др.] // Изв. вузов. Черная металлургия. - 2003. - №3. - С. 84-85.

61. А. Флайшандерл. ZEWA – новый процесс утилизации металлургических отходов / А. Флайшандерл, У. Геннари, А. Лие // Сталь. - 2004. - №12. - С. 118-123.

62. А. Флайшандерл. ZEWA – Новый металлургический процесс для производства ценных материалов из промышленных отходов / А. Флайшандерл, У. Женнари, Ж. Борле [и др.] // Черные металлы. - 2005. - №6. - С.33-40.

63. Носков В.А. Исследование параметров процесса пакетирования металлической стружки / Носков В.А., Чернышлов А.В., Кармазина В.В. // Металлургическая и горнорудная промышленность. - 2008. - №4. - С.125-127.

64. Самуйлов С.Д. Электронмпульсная технологии брикетирования стружки и других отходов черных металлов / Самуйлов С.Д. // Черные металлы. - 2009. - №2. - С.14-19.

65. Дьяконов О.М. Новая технология использования отходов металлообработки / Дьяконов О.М. // Изв. вузов. Черная металлургия. - 2006. - №5. - С. 12-15.

66. Донских Д.К. Разработка и освоение технологии переработки отходов вольфрама и молибдена / Донских Д.К. // Сталь: III Междунар. ферроспл. конф.: тезисы докл. - 2008. - №8. - С. 73.

67. Кемпбел Дж. Современная общая химия / Дж. Кемпбел. - М.: Мир, 1975. - Г. 2. - 480с.

68. Петров Н.В. Современная проблема термодинамики / Н.В. Петров, И.П. Бранков. - М.: Мир, 1986. - 288с.

69. Эллотт Д.В. Термохимия сталеплавильных процессов: Пер. с англ. / Д.В. Эллотт, М. Глейзер, В. Рамакришна. - М.: Металлургия, 1969. - 262с.

70. Бондаренко Б.И., Восстановительно-обезуглероживающий обжиг металлических порошков / Б.И. Бондаренко, Н.П. Курганский, В.Ф. Пекач. - К.: Наукова думка, 1991. - 325с.

71. Взаимодействие окислов металлов с углеродом / В.П. Елютин, Ю.А. Павлов, В.П. Поляков, Б.М. Шеболдаев. - М.: Металлургия, 1976. - 360с.

72. Елютин В.П. Высокотемпературные материалы, Ч.1. / В.П. Елютин, Ю.А. Павлов. - М.: Металлургия, 1972. - 264с.

73. Железные порошки. Технологии, состав, структура, свойства, экономика / В.Б. Акименко, В.Я. Буланов, В.В. Рукни [и др.] - М.: Наука, 1982. - 264с.

74. Острик П.Н. Влияние углеродистых восстановителей на кинетику восстановления окислов железа / П.Н. Острик, Н.Ф. Колесник, Б.Г. Чуб // Металлургия и коксохимия. - К.: Техника, 1970. - Вып. 19. - С. 3-7.

75. Рукни В.В., Сахистое железо / Ж.И. Дзенеладзе, П.Н. Острик В.В. Рукни. - М.: Металлургия, 1986. - 104с.

76. Ростовцев С.Т. Теория металлургических процессов / С.Т. Ростовцев. - М.: Металлургияиздат, 1956. - 516с.

77. Механизм углетермического восстановления окислов металлов / С.Т. Ростовцев, В.К. Симонов, А.К. Ашхи [и др.] // Механизм и кинетика восстановления металлов. - М.: Наука, 1970. - С. 24-31.

78. Руденко Л.Н. Методика исследования комплексного восстановления рудных материалов и восстановления газами с участием попутных реакций / Л.Н. Руденко, В.К. Симонов, С.Т. Ростовцев // Новые методы исследования процессов черных металлов. - М.: Наука, 1974. - С. 31-35.

79. Сеинн А.В. Исследование восстановления хромита железа углеродом / Сеинн А.В., Чернобровин В.П., Михайлов Г.Г. [и др.] // Сталь. - 2004. - №11. - С. 41-45.

80. Чернобровин В.П. Термодинамический анализ восстановления хромсодержащих оксидов газообразными восстановителями / Чернобровин В.П., Сенин А.В., Михайлов Г.Г. [и др.] // Изв. вузов. Черная металлургия. - 2005. - №7. - С. 6-10.

81. Квятковский С.А. О диссоциационном механизме высокотемпературного восстановления оксидов металлов / Квятковский С.А. // Цветные металлы. - 2008. - №2. - С.45-47.

82. Жуков В.П. Углетермическое восстановление оксида кобальта (II) в дуговой печи постоянного тока / Жуков В.П., Книсс В.А., Адаев С.А. [и др.] // Цветные металлы. - 2009. - №6. - С.26-28.

83. Заликман А.Н. Металлургия редких металлов / А.Н. Заликман. - М.: Металлургия, 1980. - 328с.

84. Зеликман А.Н. Металлургия редких металлов / А.Н. Зеликман, Г.А. Меерсон. - М.: Металлургия. - 1973. - 608с.

85. Механизм начальных стадий взаимодействий оксидов тугоплавких металлов с углеродом / В.П. Елютин, Ю.А. Павлов, В.П. Поляков [и др.] // Механизм и кинетика восстановления металлов. - М.: Наука, 1970. - С. 32-39.

86. Поволоцкий Д.Я. Электрометаллургия сталей и ферросплавов / Д.Я. Поволоцкий, В.Е. Рошин, М.А. Рысс. - М.: Металлургия. - 1974. - 550с.

87. Дуррер Р. Металлургия ферросплавов: Пер. с нем. / Р. Дуррер, Г. Фолькерт. - М.: Металлургия, 1976. - 480с.

88. Колин Дж. Смителас. Вольфрам. Пер. с англ. Под ред. Р.Б. Котельникова, Я.Д. Пахомова / Колин Дж. Смителас. - М.: Металлургияиздат. - 1958. - 414с.

89. Зеликман А.Н. Металлургия редких металлов / Зеликман А.Н., Корпунов Б.Г. - М.: Металлургия, 1991. - 432с.

90. Гасик М.И. Теория и технология электрометаллургии ферросплавов: учебник для вузов / Гасик М.И., Лякишев Н.П. - М.: СП Интермет Инжиниринг, 1999. - 764с.

91. Взаимодействие углерода с тугоплавкими металлами / В.С. Дергунова, Ю.В. Левинский, И.В. Шуршаков [и др.]. - М.: Металлургия, 1974. - 288с.

92. Острик П.Н. Особенности термодинамики, кинетики и механизма восстановления триоксида молибдена в присутствии

железа / П.Н. Острик, М.М. Гасик // Кинетика, термодинамика и механизм процесса восстановления. - М.: Черметинформ., 1986. - Ч.1. - С.58-59.

93. Острик П.Н. Термодинамика восстановления и карбидообразования в системах Me-C-O-H / П.Н. Острик, М.М. Гасик, А.А. Попов // Физико-химия процессов восстановления металлов. - Днепропетровск.: ДМетИ. - 1988. - С. 4.

94. Бондаренко Б.И. Восстановление оксидов металлов в сложных газовых системах / Б.И. Бондаренко. - К.: Наукова думка, 1980. - 380с.

95. Острик П.Н. Металлургия губчатых и порошковых лигатур / П.Н. Острик, М.М. Гасик, В.Д. Пирог. - К.: Техника, 1992. - 128с.

96. Острик П.Н. Термодинамика взаимодействия в системе W-C-O / П.Н. Острик, М.М. Гасик // Проблема научно-технического процесса электротермии неорганических материалов. - Днепропетровск: ДМетИ, 1989. - С. 123.

97. Гасик М.М. Основы технологии анізотропных систем и функциональных градиентных материалов, получаемых методами порошковой металлургии: Дис. докт. техн. наук: 05.16.06. - Хельсинки, 1999. - 234с.

98. Гельд П.В. Процессы высокотемпературного восстановления / Гельд П.В., Есин О.А. - Свердловск: Металлургияиздат, 1957. - 646с.

99. Плинер Ю.Л. Металлургия хрома / Плинер Ю.Л., Игнатенко Г.Ф., Лапо С.И. - М.: Металлургия, 1965. - 184с.

100. Самсонов Г.В. Физическое материаловедение карбидов / Самсонов Г.В., Упадлая Г.П., Нештор В.С. - К.: Наукова думка, 1974. - 456с.

101. Лякишев Н.П. Ванадий в черной металлургии / Лякишев Н.П., Слотвинский-Сидяк Н.П., Плинер Ю.Л. [и др.]. - М.: Металлургия, 1983. - 192с.

102. Косолапова Т.Я. Карбиды / Косолапова Т.Я. - М.: Металлургия, 1968. - 300с.

103. Лякишев Н.П. Ниобий в черной металлургии / Лякишев Н.П., Плинер Ю.Л., Рубинштейн Е.А. - М.: Металлургия. - 1971. - 216с.

104. Казенас Е.К. Давление и состав пара над оксидами химических элементов / Казенас Е.К., Чивиков Д.М. – М.: Наука, 1976. – 342с.

105. Казенас Е.К. Термодинамика испарения оксидов / Казенас Е.К., Цветков Ю.В. – М.: Издательство ЛКИ, 2008. – 480с.

106. Казенас Е.К. Термодинамика испарения двойных оксидов / Казенас Е.К. – М.: Наука. - 2004. – 551 с.

107. Алексеев А.Г. Свойства, получение и применение тугоплавких соединений. Под ред. Косолаповой Т.Я. / Алексеев А.Г., Бонкун Г.А., Болгар А.С. [и др.]. – М.: Металлургия. - 1986. – 928 с.

108. Самсонов Г.В. Карбиды вольфрама / Г.В. Самсонов, В.К. Витрянко, Ф.И. Чаплыгин. – Киев: "Наукова думка". - 1974. – 175с.

109. Самсонов Г.В. Тугоплавкие соединения / Самсонов Г.В., Виницкий И.М. – М.: Металлургия. - 1976. – 560 с.

110. Самсонов Г.В. Физико-химические свойства оксидов / Самсонов Г.В., Борисова А.Л., Жидкова Т.Г. [и др.]. – М.: Металлургия, 1978. – 472с.

111. Куликов И.С. Термодинамика оксидов: справ. изд. / Куликов И.С. – М.: Металлургия, 1986. – 344 с.

112. Шевелев Л.Н. Качество стали и ее удельное потребление / Шевелев Л.Н. // Сталь. - 2001. - №12. - С. 71-73.

113. Шалимов А.Г. Журнал "Сталь": отражение развития электросталеплавильного производства в России и СНГ / Шалимов А.Г. // Сталь. - 2006. - №11. - С. 73-75.

114. Смирнов А.Н. Электрометаллургический комплекс Украины – особенности развития / Смирнов А.Н., Сафонов В.М., Лесовой В.В. // Сталь. - 2006. - №11. - С. 70-73.

115. Юзов О.В. Экономические показатели черной металлургии России до и во время финансового кризиса / Юзов О.В., Петракова Т.М. // Сталь. - 2010. - №1. - С. 105-110.

116. Бродов А.А. Финансово-экономический кризис и черная металлургия России / Бродов А.А., Макаров Л.П., Штанский В.А. // Сталь. - 2009. - №2. - С. 64-68.

117. Левина Д.А. Проблемы и тенденции западной порошковой металлургии в кризисных условиях / Левина Д.А., Чернышев Л.И.,

Федорова Н.Е. // Порошковая металлургия. - 2009. - №11/12. - С. 149-154.

118. Гриценко С.Г. Мировой финансово-экономический кризис и металлургия / Гриценко С.Г. // Сталь. - 2009. - №2. - С. 68-71.

119. Гриценко С.Г. Рынок металлопродукции Украины в странах СНГ: проблемы и задачи / Гриценко С.Г. // Сталь. - 2008. - №9. - С. 88-90.

120. Леонтьев Л.И. Производство ферросплавов в мире и России / Леонтьев Л.И., Жучков В.И., Смирнов Л.А. [и др.] // Сталь. - 2007. - №3. - С. 43-47.

121. С. Макрел. Статистические данные по мировой черной металлургии и производству электростали / С. Макрел / Черные металлы. - 2006. - №5. - С. 68-73.

122. Юзов О.В. О развитии мирового рынка стали / Юзов О.В., Седых А.М. // Сталь. - 2003. - №8. - С. 81-85.

123. Гурова Л.М. Ситуация в горно-металлургической промышленности России в условиях финансово-экономического кризиса / Гурова Л.М., Конттауров А.С. // Сталь. - 2009. - №11. - С. 93-96.

124. В. Бендер. Эффективность использования природных ресурсов в черной металлургии Германии. Положение на 2008 г. Ч.1. Потенциальные возможности черной металлургии / В. Бендер, Р. Кляма, Х.-Б. Лонген [и др.] // Черные металлы. - 2009. - №4. - С. 67-72.

125. Некрасов В.М. Российская черная металлургия на современном этапе / Некрасов В.М. // Сталь. - 2003. - №5. - С. 79-84.

126. Кулик О.П. Новые технологии расширяют области применения порошковой продукции / Кулик О.П., Левина Д.А., Чернышев Л.И. // Порошковая металлургия - 2001. - №5-6. - С. 123-127.

127. Григорьев С.М. Разработка и оптимизация многофункциональной системы зависимостей технико-экономических показателей производства металлизированного молибденового концентрата / С.М. Григорьев, Ю.И. Нагорный, С.Ю. Былим // Нові матеріали і технології в металургії та машинобудуванні. - 2006. - №1. - С. 101-103.

128. Григорьев С.М. Шахтная печь с индукционным нагревом и ведущие параметры тепловой обработки брикетированной пихты / Григорьев С.М., Ревун М.П., Ковалев А.М. // *Металлургическая и горнорудная промышленность*. - 2006. - №5. - С. 23-25.

129. С.М. Григорьев. Совершенствование технологии восстановления металлизированного молибденового концентрата / С.М. Григорьев, Т.Н. Нестеренко, И.Е. Лукошников [и др.] // *Металлургия*. - Запорожье.: ЗГИА. - 2004. - №9. - С. 42-44.

130. А.с. (СССР) №977510. Способ получения металлизированных молибден- и/или вольфрамсодержащих концентратов / П.Н. Острик, А.Н. Попов, С.М. Григорьев [и др.]. - 1982. - Бюл. №44. - 12 с.

131. Григорьев С.М. Математическое моделирование параметров производства губчатого ферромolibдена / Григорьев С.М., Георгиева Т.А., Ковалев А.М. [и др.] // *Сталь*. - 2003. - №3. - С. 36-38.

132. Григорьев С.М. Особенности легирования стали 38ХНМ молибденом металлизированного концентрата / Григорьев С.М., Колобов Г.А., Карпунина М.С. [и др.] // *Металлургия*. - Запорожье.: ЗГИА. - 2005. - №11. - С. 24-30.

133. Григорьев С.М. Легирование стали Р6М5 молибденовым металлизированным концентратом / Григорьев С.М. // *Сталь*. - 2005. - №7. - С. 55-56.

134. Григорьев С.М. Легирование молибденом металлизированного концентрата при выплавке стали Р6М5 / Григорьев С.М., Колобов Г.А., Грицай В.П. [и др.] // *Металлургия*. - Запорожье.: ЗГИА. - 2006. - №13. - С. 21-25.

135. Григорьев С.М. Технично-економические показатели развития металлургии губчатых и порошковых литатур на примере металлизированного молибденового концентрата / Григорьев С.М. // *Черные металлы*. - 2005. - №3. - С. 26-29.

136. Григор'єв С.М. Стратегічні й тактичні напрями ресурсо- та енергосбереження в металургії важкотопких легувальних матеріалів і спеціальних сталей / Григор'єв С.М. // *Держава та регіони*. - Запоріжжя: КПУ. - 2009. - №6. - С. 70-76.

137. Карпунина М.С. Термодинамика углеродотермического восстановления хромом руды / Карпунина М.С., Москаленко А.С.,

Григорьев С.М. [и др.] // *Изв. вузов. Черная металлургия*. - 2000. - №1. - С. 14-17.

138. Григорьев С.М. Разработка ресурсосберегающих технологий получения хромосодержащих брикетов для легирования стали / С.М. Григорьев, М.С. Карпунина, А.С. Москаленко // *Сталь*. - 1999. - №9. - С. 32-35.

139. С.М. Григорьев. Фазовые и вещественные превращения при углеродотермическом восстановлении ведущих элементов хромовой руды / С.М. Григорьев, А.С. Москаленко, М.С. Карпунина [и др.] // *Изв. вузов. Черная металлургия*. - 2000. - №3. - С. 29-31.

140. Григорьев С.М. Разработка технологических параметров получения хромосодержащих брикетов для легирования стали / Григорьев С.М., Карпунина М.С. // *Металлургия*. - Запорожье.: ЗГИА. - 2002. - №6. - С. 44-48.

141. Григорьев С.М. Экономическая эффективность применения хромосодержащих брикетов в сталеплавильном производстве специальных сталей / Григорьев С.М., Карпунина М.С. // *Экономика: проблемы теории та практики*. - Днепропетровськ: ДНУ. - 2001. - №77. - С. 154-158.

142. Цивирко Э.И. Особенности выплавки стали с использованием хромосодержащих брикетов / Цивирко Э.И., Карпунина М.С., Григорьев С.М. // *Нові матеріали і технології в металургії та машинобудуванні*. - 2005. - № 1. - С. 87-89.

143. Середя Б.П. Экономическая эффективность применения хромосодержащих брикетов для легирования стали / Середя Б.П., Григорьев С.М. // *Економіка: проблеми теорії та практики*. - Днепропетровськ: ДНУ. - 2000. - №17. - С. 54-63.

144. Григор'єв С.М. Технично-економічна оцінка використання брикетів, що містять хром, для легування сталі Х12МФ-МП / Григор'єв С.М., Петришина О.В. // *Металлургия*. - Запорожье.: ЗГИА. - 2005. - №11. - С. 124-125.

145. Григорьев С.М. Оценка технико-экономических показателей использования хромосодержащих брикетов при выплавке стали Р6М5К5-МП / Григорьев С.М., Синько Е.Н. // *Металлургия*. - Запорожье.: ЗГИА. - 2005. - №12. - С. 155-157.

146. Григорьев С.М. Экономическая эффективность снижения себестоимости выплавки коррозионностойкой стали с использованием хромосодержащих брикетов / Григорьев С.М., Зезюлин А.С. // Черные металлы. - 2004. - №6. - С. 16-19.

147. Термодинамический анализ и математическое моделирование применительно к технологии получения губчатого вольфрама / М.С. Карпунина, А.С. Москаленко, С.М. Григорьев [и др.] // Сталь. - 1999. - №11. - С. 33-36.

148. Математическая модель термодинамического равновесия в системе W-O-C применительно к технологии губчатого вольфрама / М.С. Карпунина, А.С. Москаленко, С.М. Григорьев [и др.] // Сталь. - 1999. - №12. - С. 31-34.

149. Григорьев С.М. Термодинамические особенности восстановления вольфрама и математическая модель в системе W-O-C применительно к технологии получения губчатого ферровольфрама / Григорьев С.М., Григорьев Д.С., Карпунина М.С. // Черные металлы. - 2006. - №2. - С. 49-55.

150. Григорьев С.М. Термодинамические особенности восстановления вольфрама в системе W-O-C применительно к технологии получения губчатого ферровольфрама / Григорьев С.М., Колобов Г.А., Иванов В.И. [и др.] // Металлургия. - Запорожье: ЗГИА. - 2006. - №14. - С. 104-109.

151. Григорьев С.М. Математическая модель термодинамического равновесия в системе Mo-O-C / Григорьев С.М., Коляда В.П., Георгиева Т.А. [и др.] // Сталь. - 1997. - №2. - С. 37-40.

152. Григорьев Д.С. Некоторые фазовые и вещественные превращения при углеродотермическом восстановлении шестивалентного концентрата / Григорьев Д.С. // Сталь. - 2011. - №11. - С. ??-??.

153. Григорьев С.М. Совершенствование технологии производства губчатого вольфрама / Григорьев С.М., Карпунина М.С., Марнов О.В. // Сталь. - 2000. - №2. - С. 32-34.

154. Григорьев С.М. Сплавные примеси в металлизированном вольфрамовом концентрате / С.М. Григорьев, Д.С. Григорьев // Сталь. - 2002. - №10. - С. 43-46.

155. Григорьев С.М. Разработка технологических параметров получения металлизированных паспортных брикетов для выплавки

легированных сталей / Григорьев С.М., Рыбенко А.Е., Карпунина М.С. [и др.] // Изв. вузов. Черная металлургия. - 1999. - №9. - С. 15-18.

156. Григорьев С.М. Фазовые и вещественные превращения силицидо- и карбосилицидообразования при получении сплава для легирования и раскисления быстрорежущих сталей / Григорьев С.М., Григорьев Д.С. // Сталь. - 2002. - №11. - С. 31-34.

157. Григорьев С.М. Комплексная утилизация легирующих элементов из отходов производства быстрорежущей стали / С.М. Григорьев // Изв. вузов. Черная металлургия. - 1996. - №8. - С. 10-13.

158. Григорьев С.М. Совершенствование способов переработки и повышение степени утилизации окислов быстрорежущих сталей / С.М. Григорьев // Сталь. - 1997. - №10. - С. 75-78.

159. Григорьев С.М. Использование шлака алюмотермического производства лигатур при получении сплава для легирования и раскисления быстрорежущей стали / Григорьев С.М., Серета Б.П., Иванов В.И. [и др.] // Электрометаллургия. - 1999. - № 10. - С. 25-30.

160. Григорьев С.М. Математическое моделирование технологии получения сплава для легирования и раскисления специальных сталей / Григорьев С.М., Серета Б.П., Рыбенко А.Е. [и др.] // Металлургия. - Запорожье: ЗГИА. - 1999. - №2. - С. 75-78.

161. Технологическая инструкция по приемке, переработке и использованию вторичных черных металлов и сплавов: ТИ-143-А-10-2002. - Запорожье: "Днепроспецсталь", 2002. - 85 с.

162. Сборник технологических инструкций по выплавке стали в основных дуговых электропечах. - Запорожье: "Днепроспецсталь", 1990. - 588 с.

163. Григорьев С.М. Разработка математической модели технологии производства металлизированных брикетов для выплавки легированных сталей / Григорьев С.М., Серета Б.П., Рыбенко А.Е. [и др.] // Металлургия. - Запорожье: ЗГИА. - 1999. - №2. - С. 78-82.

164. Григорьев С.М. Математическое моделирование технологии получения нового легирующего материала из отходов / Григорьев С.М., Рыбенко А.Е., Карпунина М.С. [и др.] // Сталь. - 2001. - №3. - С. 80-82.

165. Григорьев Д.С. Влияние соотношения кислорода и углерода в шихте на содержание некоторых элементов в металлизированном

вольфрамсодержащем легирующем материале / Д.С. Григорьев // Наукові праці ДонНТУ. Серія: Металургія. - 2010. - № 12. - С. 221-227.

166. Григорьев Д.С. Некоторые кинетические закономерности углеродотермического восстановления смеси окислы быстрорежущей стали с добавками швелитового концентрата / Д.С. Григорьев // Металл и литей Украины. - 2010. - №9-10. - С.57-61.

167. Григорьев С.М. Математическое моделирование параметров интенсификации технологии получения металлизированного легирующего материала / Григорьев С.М., Георгиева Т.А., Марков О.В. // Металлургия. - Запорожье: ЗГИА. - 2001. - №5. - С. 33-36.

168. Григорьев С.М. Оптимизация технико-экономических показателей получения сплава для легирования и раскисления быстрорежущей стали / С.М. Григорьев, А.М. Ковалев, М.С. Карпунина [и др.] // Металлургия. - Запорожье: ЗГИА. - 2006. - №13. - С. 122-129.

169. Григорьев С.М. Математическое моделирование процессов утилизации техногенных отходов при получении порошков хромоникелевых сталей / Григорьев С.М., Геллер А.В. // Изв. вузов. Черная металлургия. - 2000. - №7. - С. 31-32.

170. Григорьев С.М. Модель технико-экономических показателей утилизации основных элементов из отходов хромоникелевых сталей / Григорьев С.М., Геллер А.В. // Металлургия. - Запорожье: ЗГИА. - 2001. - №4. - С. 125-127.

171. Глазов В.М. Основы физической химии: Учеб. пособие для вузов. / В.М. Глазов. - М.: Высшая школа. - 1981. - 456с.

172. Есин О.А. Физическая химия пирометаллургических процессов. Ч.1. Реакции между газообразными и твердыми фазами. - 2-е изд., испр. и доп. / О.А. Есин, П.В. Гельд. - Свердловск: Металлургиядлит, 1962. - 671с.

173. Елютин В.П. Связь химической активности окислов металлов с их физическими свойствами / В.П. Елютин, А.В. Манухин, Ю.А. Павлов // Физическая химия окислов металлов. - М.: Наука, 1981. - С. 182-188.

174. Казыков Е.А. Расчеты по теории металлургических процессов / Е.А. Казыков. - М.: Металлургия, 1988. - 288с.

175. Киреев В. А. Методы практических расчетов в термодинамике химических реакций / В. А. Киреев. - М.: Химия, 1970. - 328 с.

176. Справочник по расчетам равновесий металлургических реакций / [А. Н. Крестовников, Л. П. Владимирова, Б. С. Гуляничкай, А. Я. Фишер]. - М.: Государственное научно-техническое издательство литературы по черной и цветной металлургии, 1963. - 520 с.

177. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Справочное издание: в 4-х томах т. Т. II. Кн. 1 / [Л.В. Гурвич, И.В. Вейц, В.А. Медведев и др.]. - М.: Наука. - 1979. - 440 с.

178. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Справочное издание: в 4-х томах т. Т. II. Кн. 2 / [Л.В. Гурвич, И.В. Вейц, В.А. Медведев и др.]. - М.: Наука. - 1979. - 344 с.

179. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Справочное издание: в 4-х томах т. Т. IV. Кн. 1 / [Л.В. Гурвич, И.В. Вейц, В.А. Медведев и др.]. - М.: Наука. - 1982. - 623 с.

180. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Справочное издание: в 4-х томах т. Т. IV. Кн. 2 / [Л.В. Гурвич, И.В. Вейц, В.А. Медведев и др.]. - М.: Наука. - 1982. - 560 с.

181. Борнацкий И.И. Физико-химические основы термодинамики сталеплавления процессов / И.И. Борнацкий. - М.: Металлургия, 1974. - 320с.

182. Цветков Ю.В. Новые методы исследования процессов восстановления цветных металлов / Ю.В. Цветков // Сб. ИМЕТ АН СССР. - М.: Наука, 1973. - С. 7-13.

183. Гасик М.М. Термодинамическое исследование равновесия углерод-кислород в жидком железе / М.М. Гасик, М.И. Гасик // Известия АН СССР. Металлы. - 1985. - №3. - С. 22-30.

184. Дельман Б. Кинетика гетерогенных процессов / Б. Дельман. - М.: Мир, 1972. - 554с.

185. Некрасов З.И. Термогравиметрическая установка с непрерывным анализом газа для исследования кинетики восстановления окислов железа газообразными восстановителями / З.И. Некрасов, Д.П. Еременко, В.В. Жосель // Новые методы

исследования процессов восстановления черных металлов. - М.: Наука, 1974. - С. 16-19.

186. Установка для автоматического контроля процесса восстановления оксидов железа / З.И. Некрасов, Б.Н. Маймур, Н.А. Гладков [и др.] // Новые методы исследования процессов восстановления черных металлов. - М.: Наука, 1974. - С. 27-31.

187. Ketrup A. Thermogravimetrie - Differenze thermoanalyse // Analytiker Taschenbush - Berlin - Heidelberg: Springer Verlag. - 1984. - Bd.4 - p. 85-106.

188. Srensen T.O. SIA - new technique in thermogravimetry and dilatometry // Proc. 6th Int. Con. Therm. Anal.-Basel: Birkhauser Verlag. - 1980. - p. 231-236.

189. Острик П.Н. Экспериментальные исследования и методика расшифровки гетерогенного восстановительного процесса в системе Fe-O-C-H / П.Н. Острик, Колесник Н.Ф. // Новые методы исследования процессов восстановления черных металлов. - М.: Наука, 1974. - С. 20-23.

190. Влияние соотношение кислорода и углерода в шихте на содержание некоторых элементов в металлизированном молибденовом концентрате / С.М. Григорьев, А.Н. Пивень, П.Н. Острик [и др.] // Сталь. -1986. - №10. - С. 82-84.

191. Эмануэль Н.М. Экспериментальные методы химической кинетики / Н.М. Эмануэль, Г.Б. Сергеев. - М.: Высшая школа, 1980. - 380с.

192. Некрасов З.И. Исследование процесса восстановления железорудных брикетов горячего прессования комбинированным восстановлением / З.И. Некрасов, Б.А. Нижегородова, Б.Н. Маймур // В сб. «Физико-химия прямого получения железа». - М.: Наука. - 1977. - С. 37-41.

193. Emmerich W.D. Simultaneous TG-DTA mass-spectrometry to 1550°C / W.D. Emmerich, E. Kaisersberger // J. Thermal. Anal. -1979. - N 17. - p. 197-212.

194. Физико-химические расчеты электросталеплавильных процессов. Учеб. пособие для вузов / [В.А. Григорян, А.Я. Стомахин, А.Г. Пономоренко и др.]. - М.: Metallurgy, 1989. - 288с.

195. Orenovsky G., Kactenski M. The kinetics of the Hydrogen Reduction of MoO₂. Powder. Dept. of Materials Eng., Welkes Colledge, Wilkes - Barce, Pa., 18766, U.S.A., Rec. April 19, 1979.

196. Nilsson M. Horisostatic contraction and metal powder production with reference to the ASEA-STORA Process. "Particulate Matter", 1973, Spec. Powtech. 73 Issue, p. 23-29.

197. Ростовцев С.Т. Экспериментальная установка для восстановления оксидов металлов газами при повышенных давлениях / С.Т. Ростовцев, Т.Е. Нижегородова // Новые методы исследования процессов черных металлов. - М.: Наука. - 1974. - С. 24-27.

198. Горелик С.С. Рентгенографический и электроннооптический анализ / Горелик С.С., Расторгуев Л.Н., Скаков Ю.А. - М.: Metallurgy. - 1970. - 366с.

199. Robert E. Dinnebier. Powder Diffraction Theory and Practice / Robert E. Dinnebier, Simon J. L. Billinge. - The Royal Society of Chemistry. - 2008. - 582p.

200. W. I. F. David. Structure Determination from Powder Diffraction Data / W. I. F. David, K. Shankland, L. B. McCusker, Ch. Baerlocher. - Oxford science publications. - 2006. - 337p.

201. Русаков А.А. Рентгенография металлов / Русаков А.А. - М.: Атомиздат - 1977. - 480с.

202. Миркин Л. И. Справочник по рентгеноструктурному анализу / Л. И. Миркин - М.: Metallurgy, 1978. - 687с.

203. Нарита К. Кристаллическая структура неметаллических включений в стали / К. Нарита - М.: Metallurgy, 1969. - 90 - 166 с.

204. Д. Брандон. Микроструктура материалов. Методы исследования и контроля. Пер. с англ. / Д. Брандон, У. Каплан. - М.: Техносфера. - 2004. - 384с.

205. Фрактография и атлас фрактограмм / Справ. изд. Пер. с англ. / Под ред. Дж. Феллоуза. - М.: Metallurgy. - 1982. - 489с.

206. Patrick Echlin. Handbook of Sample Preparation for Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis / Patrick Echlin. - Cambridge Analytical Microscopy, UK. - 2009. - 330 p.

207. Уманский Я.С. Кристаллография, рентгенография и электронная микроскопия / Уманский Я.С., Скаков Ю.А., Иванов А.Н. [и др.]. - М.: Metallurgy. - 1982. - 632 с.

208. Joseph I. Goldstein. Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis/ Joseph I. Goldstein, Dale E. Newbury, Patrick Echlin [and other]. - Kluwer Academic / Plenum Publishers, New York. - 2003. - 688 p.

209. S. Amelinckx. Handbook of Microscopy Methods II / S. Amelinckx, D. van Dyck, J. van Landuyt [and other]. - VCH, Weinheim (Federal Republic of Germany). - 1997. - 985 p.

210. Ковальов А.М. Термодинамический анализ в системе Ni-Mo-O-C-H применительно к технологии металлизации металлооксидных техногенных отходов прецизионных сплавов типа НМ / Ковальов А.М., Григорьев С.М., Петрищев А.С. // *Металургія.- Донецьк: ДонНТУ.* - 2010. - № 12. - С. 27-34.

211. Петрищев А.С. Термодинамический анализ применительно к технологии получения хромосодержащей лигатуры / Петрищев А.С., Григорьев С.М., Прус И.В. // *Металургія.- Донецьк: ДонНТУ.* - 2010. - № 12. - С. 237-241.

212. Григорьев С.М. Некоторые физико-химические закономерности углеродотермического восстановления ниобия / С.М. Григорьев, А.С. Петрищев // *Металл и литье Украины.* - 2012. - №1. - С.26-32.

213. Петрищев А.С. Термодинамический анализ в системе Cr-O-C применительно к технологии металлизации хромосодержащего металлооксидного сырья / А.С. Петрищев, С.М. Григорьев, И.В. Прус // *Наукові праці ДонНТУ, Серія: Металургія.* - 2011. - № 13. - С. 28-33.

214. Петрищев А.С. Термодинамическое равновесие в системе Cr-O-C применительно к технологии получения хромосодержащей лигатуры / А.С. Петрищев, С.М. Григорьев, И.В. Прус // *Наукові праці ДонНТУ, Серія: Металургія.* - 2011. - № 13. - С. 39-43.

215. Диаграммы состояния двойных металлических систем. Справочник: В 3 т.: Т.2/ Под общ. ред. Н.П. Лякишева. - М.: Машиностроение. - 1997. - 1024 с.

216. Григорьев С.М. Некоторые физико-химические закономерности углеродотермического восстановления хрома / С.М. Григорьев, А.С. Петрищев // *Металл и литье Украины.* - 2011. - №11. - С. 14-20.

217. Некоторые фазовые превращения при различных способах восстановления оксидных молибденовых концентратов / С.М. Григорьев, П.Н. Острик, В.И. Бабенко [и др.] // *Сталь.* - 1988. - №10. - С. 94-97.

218. Григорьев С.М. Математическое моделирование термодинамического равновесия системы Fe(Ni, Co, Mo)-O-H применительно к технологии металлизации окислами прецизионного сплава типа НК / С.М. Григорьев, А.С. Москаленко // *Сталь.* - 1997. - №8. - С. 66-69.

219. Механизм комбинированного восстановления железа и хрома в квазибинарной оксидной системе / А.А. Попов, П.Н. Острик, А.Н. Попов [и др.] // *Изв. Вузов. Черная металлургия.* - 1987. - №6. - С. 73-77.

220. ГОСТ 28657-90 (ИСО 4695-84). Руды железные. Метод определения восстановимости; Введ. 01.07.91. М.: Издательство стандартов, 1990. - 10 с.

221. А.с. 1469402 СССР, G01N23/20. Способ контроля степени восстановления молибденового концентрата / В.И. Бабенко, С.М. Григорьев, О.В. Утенкова, В.П. Бражеский. Заявл. 22.04.87. - №4233654/23-25. - Опубл. 30.03.89. Бюл. 12. - 6 с.

222. Теснер П.А. Образование углерода из углеводородов газовой фазы / Теснер П.А. - М.: Химия, 1972. - С.136.

223. Туровский В.М. Влияние конструкции дутьевых устройств на эффективность продувки при производстве нержавеющей стали в дуговых печах / В.М. Туровский, Е.И. Кадинов // *Изв. вузов. Черная металлургия.* - 1977. - №4. - С. 48-51.

224. Острик П.Н. Особенности восстановления окислов железа ачесоновским графитом и древесным углем / Острик П.Н., Кудивеский С.С., Жук Г.П. [и др.] // *Изв. вузов. Черная металлургия.* - 1978. - №5. - С. 12-16.

225. Острик П.Н. Роль состава газовой фазы в процессе комбинированного восстановления окислов железа / П.Н. Острик, А.Н. Попов // *Порошковая металлургия.* - 1974. - №5. - С. 34-39.

226. Комбинированное восстановление железной окислы в вертикальных муфельных печах непрерывного действия / П.Н.

- Острик, С.А. Артеменко, А.Н. Попов [и др.] // Порошковая металлургия. - 1966. - №12. - С. 1-8.
227. Годовская К.И. Технический анализ / Годовская К.И., Рябина Л.В., Новик Г.Ю. [и др.]. - М.: Высшая школа, 1979 - 464 с.
228. Симонов В.К. Некоторые вопросы кинетики и механизма восстановления окиси железа углеродом / Симонов В.К., Ростовцев С.Т. // Изв. вузов. Черная металлургия - 1960. - №4. - С. 5-18.
229. Выплавка коррозионноустойчивой стали с использованием кокса / В.А. Воронов, В.П. Денисенко, Г.П. Лощман [и др.] // Сталь. - 1987. - №12. - С. 28-29.
230. Арендартук А.В. Общепромышленные электропечи непрерывного действия / Арендартук А.В., Катель Н.М., Липов В.Я. [и др.] - М.: Энергия, 1977. - 248 с.
231. Химушин Ф.Ф. Нержавеющие стали: 2-е изд. перераб. и дополн. / Химушин Ф.Ф. - М.: Металлургия, 1977. - 797 с.
232. А.с. 119282 СССР. Электрод для сварки жаропрочных сплавов / Я.С. Тимофеев. - Оpubл. в Б.И., 1959, № 8.
233. А.с. 925602 СССР. Состав электродного покрытия / А.Г. Александров, А.Н. Попов, С.М. Григорьев [и др.] - Оpubл. в Б.И., 1982, №17.
234. Сокол И.Я. Двухфазные стали / Сокол И.Я. - М.: Металлургия, 1974. - 216 с.
235. А.с. 950509 СССР. Состав электродного покрытия / П.П. Лазебнов, А.Г. Александров, С.М. Григорьев [и др.] - Оpubл. в Б.И., 1982, №30.
236. А.с. 975291 СССР. Состав шихты порошковой проволоки / А.Г. Александров, П.П. Лазебнов, Ю.Н. Савонов [и др.] - Оpubл. в Б.И., 1982, №43.
237. Кинетические закономерности комбинированного восстановления окисных молибденовых концентратов / С.М. Григорьев, П.Н. Острик, Л.Н. Игнатов [и др.] // Сталь. - 1987. - №10. - С. 87-90.
238. ТУ 48-5-224-81. Концентрат молибденовый металлургический. Марки и технические условия. - Вводится впервые; Введ. 01.06.82. - 6с. - Группа А32.

239. Григорьев С.М. Совершенствование технологии металлизации окисных молибденовых концентратов / С.М. Григорьев, В.П. Коляда // Сталь. - 1994. - № 7. - С. 36-38.

240. Григорьев С.М. Некоторые кинетические закономерности углетермического восстановления оксидов молибдена из молибденовых концентратов / С.М. Григорьев, В.Б. Акименко, Л.Н. Игнатов // Сталь. - 1986. - №7. - С. 88-90.

241. Ахназарова С.Л. Методы оптимизации эксперимента в химической технологии / С.Л. Ахназарова, В.В. Кафаров. - М.: Высшая школа. - 1985. - 327с.

242. Спиридонов А.А. Планирование эксперимента при исследовании и оптимизации технологических процессов / А.А. Спиридонов, Н.Т. Васильев. - Свердловск: Уральский политехнический институт. - 1975. - 148с.

243. Пивень А.Н. Эффективность ресурсосбережения при использовании молибденосодержащих материалов / А.Н. Пивень, С.М. Григорьев // Цветные металлы. - 1992. - №11. - С. 10-12.

244. Пивень А.Н. Экономическая эффективность утилизации редких металлов из окатыша быстрорежущих сталей / А.Н. Пивень, С.М. Григорьев // Цветные металлы. - 1993. - № 3. - С. 10-11.

245. Пат. 19818 Украины, МКИ С22С 35/00. Шихта для получения легатуры для легирования и раскисления никельмолибденовых прецизионных сплавов: Пат. 19818 Украины, МКИ С22С 35/00 / С.М. Григорьев, Е.Н. Архипенкова (Украина); №95320870 СССР; Заявл. 22.09.93; Оpubл. 25.12.97; Бюл. №6. - С. 25.

Станіслав Михайлович Григор'єв

доктор технічних наук, професор Запорізького національного технічного університету

Іван Федорович Червоний

*доктор технічних наук, професор, завідувач кафедри металургії кольорових металів
Запорізької державної інженерної академії*

Артем Станіславович Петрищев

старший викладач Запорізького національного технічного університету

Андрій Михайлович Ковальов

*завідувач лабораторії енергозбереження
Запорізького національного технічного університету*

ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ОСНОВИ ОТРИМАННЯ МЕТАЛІЗОВАНИХ МЕТАЛОКОМПОЗИЦІЙ НА ОСНОВІ МОЛІБДЕНУ, ВОЛЬФРАМУ ХРОМУ І НІОБІЮ

МОНОГРАФІЯ

Розглянуті теоретичні питання і знаведені результати розробки ресурсозберігаючих технологій виробництва тугоплавких легуючих сплавів з одночасною утилізацією відходів. Відображені шляхи вдосконалення ресурсозберігаючих технологій отримання тугоплавких матеріалів з високим рівнем в'язкості та високим вмістом вуглецю, так і при утилізації тугоплавких елементів з технічного відхода.

Монографія призначена для конструкторсько-технічних працівників, студентів і аспірантів, які займаються дослідженнями і виробництвом тугоплавких матеріалів.

Підписано до друку 27.01.2014р. Формат 60x84 1/32. Папір офсетний.

Умнож. друк. арк. 15,6. Наклад 300 прим.

Виданнямчий договір № 4м/14.

Запорізька державна інженерна академія

Свідчення про внесення до Державного реєстру суб'єктів
видавничої справи ДК № 2958 від 03.09.2007 р.

Віддруковано друкарнею

Запорізької державної інженерної академії
з власного коштів друкарні-макету

69006, м. Запоріжжя, пр. Леніна, 226,

З/ІА,

тел. (061)227-12-29.

